

ORSAY

Série A

n° d'ordre : 622

n° d'enregistrement

au C N R S : A.O. 4548

T H E S E

présentée

A LA FACULTE des SCIENCES d'ORSAY

UNIVERSITE de PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Pierre DANSAS

Etude, par la méthode des thermocourants de dépolarisation,
des mouvements de réorientation non coopératifs dans les
halogénures alcalins dopés et les clathrates d'urée.

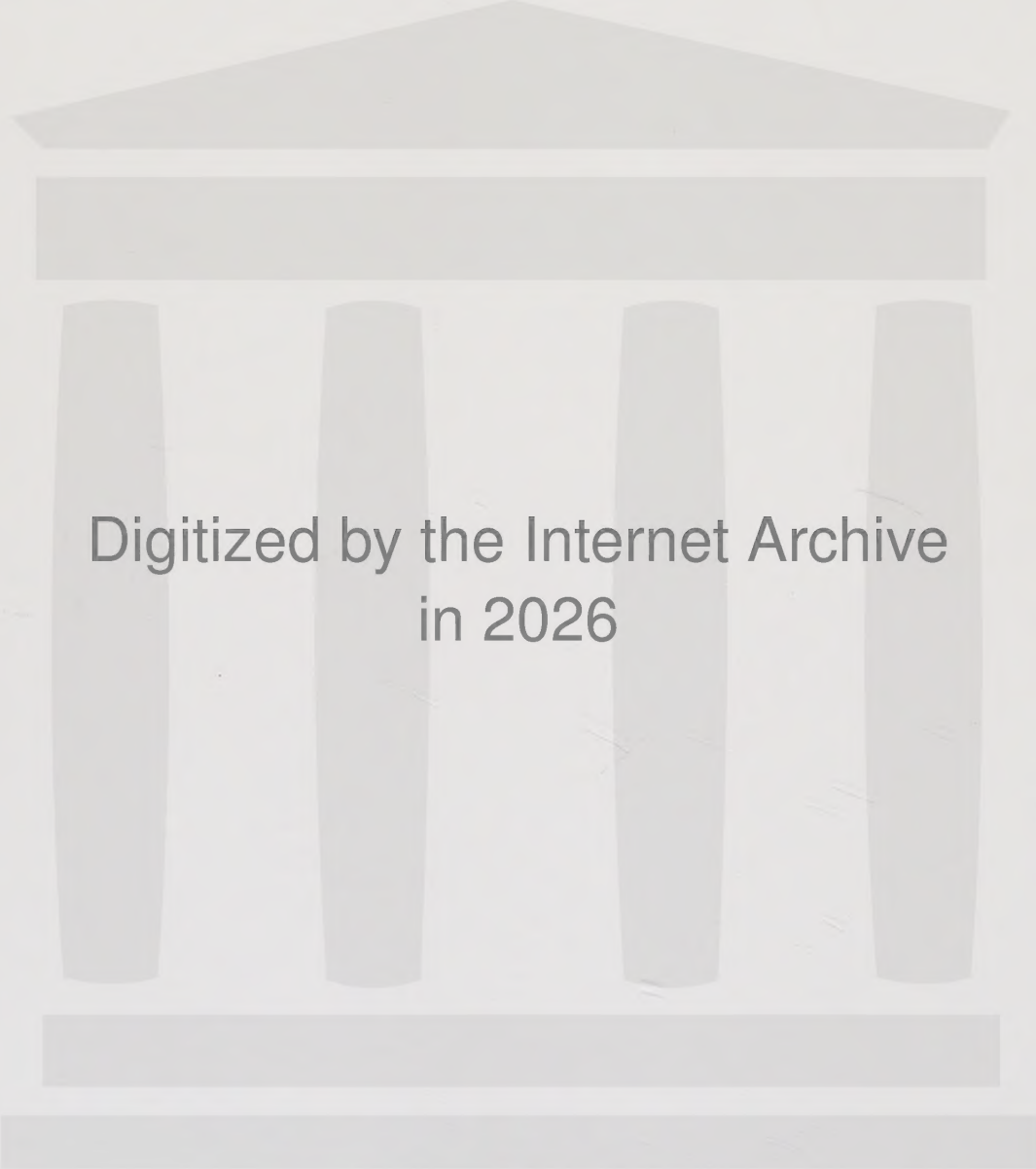
Soutenue le 17 Juin 1970 devant la Commission d'Examen

MM. P. GRIVET Président

R. ARNOULT

C. BROT Examineurs

J. LAJZEROVICZ



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550210_0012

T H E S E

présentée

A LA FACULTE des SCIENCES d'ORSAY

UNIVERSITE de PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

p a r

P i e r r e D A N S A S

Etude, par la methode des thermocourants de dépolarisation, des
mouvements de réorientation non coopératifs dans les halogénures
alcalins dopés et les clathrates d'urée.

Soutenue le 17 juin 1970 devant la Commission d'Examen

MM. P. GRIVET

Président

R. ARNOULT

C. BROT

Examineurs

J. LAJZEROWICZ



Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique électronique de la Faculté des Sciences d'ORSAY, dirigé par Monsieur le Professeur ARNOULT. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire ; ses conseils, encouragements et critiques, m'ont été, tout au long de ce travail, extrêmement précieux.

Je prie Monsieur le Professeur GRIVET de trouver ici l'expression de mes très vifs remerciements pour l'appui qu'il m'a toujours prodigué ; je voudrais lui exprimer ma reconnaissance pour le grand honneur qu'il me fait, en voulant bien s'intéresser aux résultats de mes recherches et en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur BROT, Directeur de recherches au C.N.R.S., pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour les discussions fructueuses que nous avons eues lors de l'examen du manuscrit de cette thèse.

Je prie Monsieur le Professeur LAJZEROVICZ, de la Faculté des Sciences de GRENOBLE, d'agréer l'expression de ma reconnaissance pour le parrainage qu'il a accepté lors de mon entrée au C.N.R.S. et l'intérêt qu'il a toujours porté à ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur FREYMANN, de la Faculté des Sciences de PARIS qui, en m'accueillant momentanément dans son laboratoire, m'a permis de mettre au point l'appareillage basse température.

Je remercie Monsieur le Professeur CHAPELLE, de la Faculté des Sciences d'ORSAY, pour l'aide qu'il a bien voulu m'apporter et les conseils avisés qu'il m'a donnés, lorsque j'ai abordé la première partie de cette étude.

Mes remerciements vont aussi à Madame JAFFRAIN, Maître-Assistante à la Faculté des Sciences de PARIS, qui m'a fourni de nombreux échantillons et avec laquelle j'ai eu des discussions constructives.

Je voudrais adresser ici ma vive reconnaissance à C. LAJ, qui, avec le plus parfait désintéressement, a su me faire largement profiter de son expérience dans le domaine des cristaux ioniques ; les nombreuses suggestions qu'il a pu me faire au cours de fréquentes discussions, ont beaucoup contribué à faire progresser ce travail.

Je ne saurais oublier ici mes collègues du laboratoire ; leur aide, à quelque titre que ce soit, m'a été très précieuse. Je voudrais plus particulièrement adresser mon amicale reconnaissance à P. SIXOU, qui, par sa participation active, constante et efficace, m'a permis d'effectuer et de mener à terme ce travail dans les conditions les meilleures.

Enfin (mais non pour la fin), j'adresse mes remerciements aux membres du personnel technique pour l'aide qu'ils m'ont apportée, et pour tout ce qu'ils ont bien voulu me communiquer de leur expérience professionnelle.

SOMMAIRE

	pages
INTRODUCTION	1
I ^{ère} PARTIE :	
MODELES GENERAUX UTILISES ET METHODE DE MESURE	
I-1. Obtention des grandeurs macroscopiques (polarisations - temps de relaxation)	3
I-2. Méthode de mesure	5
I-2-1. Principe	
I-2-2. Avantages et inconvénients	
I-2-3. Possibilités comparées de séparation de différents phénomènes de relaxation	
I-2-4. Distribution des temps de relaxation	
II ^{ème} PARTIE :	
PROPRIETES DIELECTRIQUES DES CRISTAUX DE NaCl DOPES PAR DES IMPURETES DIVALENTES	
II-1. Phénomènes de relaxation liés à l'existence de complexes lacune-impureté ; Modèles proposés	19
II-1-1. Le modèle de DREYFUS	19
II-1-2. Le modèle de FRANKLIN	25
II-2. Etude de la relaxation des complexes lacune-impureté, dans les cristaux de NaCl dopés par Ca^{++} , Cd^{++} , Mn^{++} , Mg^{++}	
II-2-1. Conditions expérimentales et propriétés des échantillons	28
II-2-2. Résultats expérimentaux	30
A - NaCl dopé par Ca^{++}	
B - NaCl dopé par Cd^{++} , Mn^{++} , Mg^{++}	
C - Comparaison des résultats avec ceux obtenus par DREYFUS	
II-2-3. Identification des phénomènes de relaxation	38
A - Détermination des modes de relaxation	
B - Modification du modèle de FRANKLIN	
C - Calcul des temps de relaxation	
D - Calcul des polarisations	
E - Identification des phénomènes de relaxation	
II-2-4. Interprétation et discussion des résultats	47
Conclusion de la II ^{ème} partie	55

IIIème PARTIE

ETUDE DES MOUVEMENTS DE REORIENTATION DES MOLECULES INCLUSES DANS LES CLATHRATES D'UREE

Introduction	58
III-1. Structure et propriétés générales des composés d'inclusion de l'urée	58
III-2. Etudes diélectriques concernant les clathrates	64
Travaux de MEAKINS	
Modèle de LAURITZEN	
Travaux de Mme JAFFRAIN	
III-3. Choix des substances , préparation	73
III-4. Résultats expérimentaux	75
III-5. Interprétation des résultats expérimentaux	84
A - Amélioration apportées au modèle de LAURITZEN	84
1) Calcul des barrières de potentiel	
a) choix d'un potentiel d'interaction	
b) calcul des barrières de potentiel	
c) cas d'un groupement polaire en bout de chaîne	
2) Calcul des temps de relaxation	
3) Calcul des polarisations	
4) Calcul des courbes de permittivité et courant de dépolari- sation	
B - Application des considérations précédentes aux exemples étudiés expérimentalement	107
1) Cas du complexe d'inclusion contenant du 12 Bromo- tricosane	
2) Cas du complexe d'inclusion contenant un groupement cétone	
3) Cas d'un groupement polaire en bout de chaîne	
4) Cas des liaisons hydrogènes	
5) Comptabilité des résultats obtenus pour les différentes molécules incluses	
Conclusion de la IIIème partie	113

CONCLUSIONS GENERALES

115

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

L'étude, dans une substance solide cristalline constituée de molécules possédant un moment dipolaire permanent ou de "pseudo dipôles" résultant de l'existence de défauts ponctuels, de la liberté de réorientation de ces dipôles peut-être effectuée d'une manière fructueuse par l'analyse de la polarisation acquise par cette substance sous l'action d'un champ électrique.

Dans certaines conditions d'environnement pour un dipôle donné on pourra décrire, comme l'a fait HOFFMANN (1952- 1954 - 1955 - 1957 - 1966) la réorientation d'un dipôle comme étant le passage d'une position d'équilibre possible à une autre par franchissement d'une barrière de potentiel. Il faut alors préciser l'entourage du dipôle considéré si l'on veut définir une relation entre l'énergie potentielle du dipôle et les grandeurs mesurées (polarisation ; temps de relaxation).

Une situation complexe est celle où il existe une forte interaction entre le dipôle et ses semblables. On parle alors "d'effet coopératif" dans la mesure où l'énergie d'un dipôle dans une position d'équilibre donnée dépend du nombre de dipôles qui ont des positions énergétiques données. Les modèles proposés dans ce cas ne sont pas toujours satisfaisants car on ne tient compte "qu'après coup" de cet effet coopératif par l'introduction d'un paramètre d'ordre.

Une situation plus simple est celle où le dipôle n'a pas la possibilité d'interagir avec ses semblables et où son entourage peut être considéré comme ordonné et rigide. La connaissance du potentiel d'interaction entre le dipôle et son entourage (ou réseau "hôte"), de géométrie bien connue, permet alors de déterminer les sites d'équilibres possibles pour le dipôle considéré. On peut dans ce cas définir les probabilités de saut d'une position d'équilibre vers une autre et établir le bilan dynamique des populations des différents sites. L'obtention des temps de relaxation est alors immédiate. Ceux-ci pourront être assimilés aux temps de relaxation obtenus expérimentalement si l'on admet que l'intensité du champ appliqué est peu différente de celle du champ interne. De même la polarisation pourra être déterminée à partir de l'accroissement de population des différents sites dû à l'application du champ et du nombre de ces sites en restant, bien entendu, dans l'approximation des champs faibles.

Nous avons donc choisi d'étudier deux cas pour lesquels :

- le dipôle n'interagit pas avec ses semblables.
- son entourage est ordonné, rigide et possède une grande symétrie.

Dans le premier, le réseau hôte est celui du NaCl à l'état monocristallin. Le dipôle est constitué par une impureté divalente substituée à un ion Na⁺ elle aussi en position de substitution. Les différentes positions possibles pour le dipôle sont déterminées à partir des sites que peut occuper la lacune au voisinage de l'impureté. Il s'agit ici d'un "dipôle" non rigide, dont l'orientation doit être repérée dans un espace à trois dimensions. L'importance des forces d'interaction à courte distance (forces de répulsion) pourra être modifiée en utilisant différentes impuretés d'encombrement variable. Si l'on connaît avec une précision raisonnable les positions d'équilibre possibles pour la lacune, on connaît moins bien, par contre, les barrières de potentiel s'opposant au mouvement de la lacune. L'expérience permettra dans ce cas de préciser l'importance respective de ces

différentes barrières de potentiel.

Dans le second cas choisi, le réseau hôte est celui de l'urée qui cristallise, en présence de molécules à longue chaîne, dans un système différent de celui de l'urée pure. Ces molécules à longue chaîne, pouvant posséder un groupement polaire latéral, sont emprisonnées dans les canaux hélicoïdaux, à section hexagonale, formés par l'urée.

Comme nous le verrons, on peut considérer dans un premier temps que l'orientation du groupement polaire se fait dans un plan perpendiculaire à celui du canal d'urée et que l'énergie potentielle du dipôle résulte essentiellement de l'interaction dipôle-canal d'urée. On aura donc affaire ici à un rotateur à axe unique. D'autre part la nature du potentiel d'interaction ne sera pas la même que pour les cristaux ioniques (les forces électrostatiques ne sont pas prépondérantes ici). Néanmoins on pourra, d'une façon similaire, modifier les forces d'interaction à courte distance, en faisant varier l'encombrement du groupement polaire et aussi sa place sur la chaîne (degré de liberté qui n'existait pas dans les cristaux ioniques).

L'étude de ces deux cas peut cependant être traitée d'une façon commune, au moins dans une première partie. En effet, étant donné qu'il s'agit dans l'un et l'autre cas, de modèles à puits de potentiel, la méthode d'obtention des différents modes de relaxation et des polarisations correspondantes est la même. C'est ce que nous exposerons au début de cette première partie.

Un certain nombre de considérations, que nous allons brièvement résumer, nous ont conduits à adopter la même méthode d'étude expérimentale.

A partir des modèles utilisés, on peut s'attendre à observer l'existence de plusieurs phénomènes de relaxation. Or, si l'on examine les résultats expérimentaux déjà publiés, on se rend compte que les courbes $\epsilon''(T)$ ou $\epsilon''(\omega)$ ne présentent, suivant le cas, qu'un élargissement par rapport à une courbe de DEBYE ou un nombre de maximums très inférieurs au nombre de temps de relaxation prévu ; on a alors recours à une analyse numérique, avec les aléas que cela comporte. D'autre part, les phénomènes observés sont suffisamment faibles pour que les mesures effectuées par les méthodes généralement utilisées deviennent délicates ou même impossibles.

Nous avons donc fait appel à une méthode qui présente une sensibilité suffisante et qui permet dans la plupart des cas d'observer directement les différents phénomènes de relaxation existants.

L'examen des avantages et des inconvénients de cette méthode constitue le deuxième paragraphe de la première partie de notre exposé.

Suivent ensuite deux parties consacrées respectivement aux cristaux de NaCl et aux clathrates d'urée.

1ère PARTIE

MODELES GENERAUX UTILISES et METHODE de MESURE

-1. OBTENTION DES GRANDEURS MACROSCOPIQUES (POLARISATION, TEMPS DE RELAXATION) A PARTIR DE MODELES A Puits DE POTENTIEL

Nous nous proposons de montrer dans ce chapitre comment on peut relier les grandeurs mesurées (temps de relaxation et polarisation) aux grandeurs moléculaires ; nous examinerons d'autre part comment et jusqu'à quel point on peut appliquer un traitement commun aux deux cas envisagés (clathrates, cristaux ioniques).

Pour les clathrates, nous adoptons le modèle d'un rotateur polaire d'axe unique ayant, dans un plan perpendiculaire à son axe de rotation, un certain nombre fini de sites possibles.

Pour les cristaux ioniques monovalents dopés par des impuretés divalentes, la lacune peut occuper par rapport à l'impureté divalente à laquelle elle est associée un nombre fini de sites possibles.

Le fait de supposer que le rotateur où la lacune occupe des sites définis pendant un temps suffisamment long implique, que la barrière d'énergie entre deux sites possibles est très supérieure à kT .

On fera en outre l'hypothèse que lors d'un échange entre sites, le site d'arrivée est adjacent au site de départ. On suppose de plus que les différents sites ne sont pas forcément équivalents.

On caractérisera le passage d'un site i vers un site j , par la probabilité de transition k_{ij} de la forme

$$k_{ij} = w_{ij0} = A \exp (-E_{ij} / kT)$$

A désignant une constante ayant les dimensions d'une fréquence, E_{ij} la barrière de potentiel séparant le site i du site j . L'indice 0 de w_{ij0} indique que le système est considéré non perturbé à la température T_0 .

En présence d'une perturbation, la probabilité de transition k_{ij} s'écrit :

$$k_{ij} = w_{ij} = w_{ij0} \left(1 + \frac{u_i - u_{ij}}{kT} \right) \quad (1)$$

u_i désigne l'accroissement d'énergie potentielle des minimums de départ,

u_{ij} celle au point de transition

on a supposé que la perturbation est suffisamment faible pour que les variations u_i et u_{ij} qui en résultent soient telles que :

$$u_i - u_{ij} \ll kT$$

Considérons, par exemple, n sites possibles notés $(1, 2, \dots, p, \dots, n)$ et admettons que pour un site p donné l'échange soit permis avec m_p sites adjacents ; supposons que les sites adjacents au site 1 soient les sites notés de 2 à m . Dans ces conditions la variation de population du site 1 est régie par l'équation :

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1(k_{12} + k_{13} + k_{1m}) \dots + N_2k_{21} + \dots + N_mk_{m1} \quad (2)$$

On obtiendra des équations semblables pour la population des $n - 1$ sites restants (système 2).

Dans le système (2) les k_{ij} prendront les valeurs w_{ij0} en l'absence de perturbation et w_{ij} en présence d'une perturbation . Voyons ce que devient le système dans le dernier cas.

Appelons $n_i = N_i - N_{i0}$, l'accroissement de population du site i , N_i sa population à l'instant t , N_{i0} celle en l'absence de perturbation.

Le système (2), en tenant compte de la relation (1), en se limitant aux termes du 1er ordre ($n_i \ll N_{i0}$; $\frac{u_i - u_{ij}}{kT} \ll 1$) et en supposant que $u_{ij} = u_{ji}$ devient :

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} + n_1 (w_{120} + \dots + w_{1m0}) - (n_2 w_{210} + \dots + n_m w_{m10}) \\ = \frac{1}{kT} \left\{ - (w_{120} + \dots + w_{1m0}) u_1 N_{10} + w_{210} u_2 N_{20} + \dots + w_{m10} u_m N_{m0} \right\} \quad (3) \end{aligned}$$

On obtiendra des équations semblables pour les $n - 1$ sites restants. Le système différentiel (3) peut se mettre sous la forme matricielle :

$$\left[I \frac{d}{dt} + C \right] n = - \frac{1}{kT} C' u'$$

n et u' désignant les vecteurs colonnes

$$n = \begin{vmatrix} n_1 \\ \vdots \\ n_2 \end{vmatrix} \quad u' = \begin{vmatrix} u_1 N_{10} \\ \vdots \\ u_n N_{n0} \end{vmatrix}$$

Il faut remarquer que la matrice C obtenue en tenant compte d'une faible variation des barrières de potentiel est la même que celle qu'on aurait pu obtenir directement à partir du système (1) en ne considérant que les probabilités de transition en l'absence de perturbations.

WACHTMANN (1961) a montré que les n_{ij} solutions d'un tel système s'exprimaient par :

$$n_i = \sum_{j=2}^n \Delta n_{ij} (1 - e^{+\lambda_j t})$$

les Δn_{ij} étant des accroissements de population obtenus par application d'une perturbation et correspondant au $j^{\text{ème}}$ site, les λ_j étant les valeurs propres de la matrice C.

Il a, d'autre part, montré qu'à partir de la matrice C il était possible de définir un certain nombre de sous-matrices de C, correspondant aux différents modes de relaxation existants excitables (mécaniques, électriques) ou non ; les valeurs propres de chaque sous-matrice sont les inverses des temps de relaxation associés aux modes de relaxation correspondants.

L'emploi de cette méthode ne se justifie pas si l'on ne désire obtenir que les modes de relaxation excitables électriquement, comme c'est le cas ici.

Il est en effet possible de ne pas envisager la totalité des sites concernés par les échanges, un certain nombre d'entre eux étant équivalents.

D'où une simplification notable du système différentiel considéré. Le résultat cependant intéressant qui apparaît après avoir envisagé le problème comme l'a fait WACHTMANN, est de montrer que les temps de relaxation peuvent être obtenus à partir du bilan des populations en l'absence de perturbation.

Nous déterminerons donc à priori l'équivalence de sites en fonction de la symétrie imposée par le champ et nous raisonnerons sur les seules probabilités de transition sans champ. Les accroissements de population sous l'action d'un champ, peuvent être calculées simplement, par ailleurs, pour chaque cas que nous allons étudier.

Connaissant les différents accroissements de population qu'on peut obtenir par application d'un champ E, les lois de variation en fonction du temps de ces populations et la position des différents sites, on peut calculer la polarisation de l'échantillon. On sera toutefois amené à considérer que le champ appliqué est peu différent du champ interne, si bien que le temps de relaxation mesuré pourra être assimilé au temps de relaxation calculé.

2. METHODE DE MESURE : THERMOCOURANTS DE DEPOLARISATION (T.C.D.)

Cette méthode primitivement appelée "méthode des thermocourants ioniques" (I.T.C.) a été mise au point par BUCCI et ses collaborateurs (1964) pour l'étude de défauts dipolaires dans des cristaux ioniques. Elle s'est révélée être 50 à 100 fois plus sensible que les méthodes de pont généralement utilisées dans le domaine des radio-fréquences.

1-2-1. PRINCIPE

Soit un diélectrique contenant un seul type de dipôles pour lesquels les phénomènes de relaxation sont caractérisables par une énergie d'activation E et un temps de relaxation τ de la forme

$$\tau = \tau_0 \exp (E / kT)$$

Si à une température T_1 on applique un champ continu E_p , il en résulte une polarisation s'établissant suivant la loi

$$P_1 = P_0 [1 - \exp(-t/\tau_1)]$$

τ_1 désignant le temps de relaxation à la température T_1 .

Le champ E_p étant toujours appliqué, on trempe l'échantillon à une température $T_2 \ll T_1$ telle que $\tau(T_2)$ soit extrêmement grand. Le champ peut alors être supprimé sans que l'état de polarisation acquis se trouve modifié. On fait ensuite croître la température à une vitesse contrôlée $b = \frac{dT}{dt}$ tout en enregistrant le courant de dépolarisation dû à la désorientation progressive des dipôles.

Celle-ci suit une cinétique monomoléculaire de la forme :

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P}{\tau(T)}$$

P désignant la polarisation à la température T.

Comme la dépolarisation s'effectue à température linéairement croissante on a :

$$\frac{dP}{P} = -\frac{dT}{b\tau(T)}$$

et

$$P(T) = P_0 \exp \int_{T_2}^T \frac{dT}{b\tau}$$

Le courant de dépolarisation a donc pour expression :

$$I(T) = -b \frac{dP(T)}{dt}$$

soit :

$$I(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp(-E/kT) \exp \int_{T_2}^T - (b\tau_0)^{-1} \exp(-E/kT) dT \quad (4)$$

Cette fonction (figure I-1) présente un maximum unique à température T_M satisfaisant à la relation

$$T_M^2 = \frac{b E \tau(T_M)}{k} \quad (5)$$

La surface hachurée représente la polarisation $P(T)$ de l'échantillon à la température T. La représentation du rapport $P(T) / I(T)$ en fonction de $1/T$ fournit une droite de pente E/k ce qui donne immédiatement la valeur de l'énergie d'activation E.

L'utilisation de la relation (5) permet de déterminer τ_0 ; l'obtention de P_0 est immédiate.

La figure I-1-B représente le schéma de principe du montage utilisé pour mesurer le courant de dépolarisation.

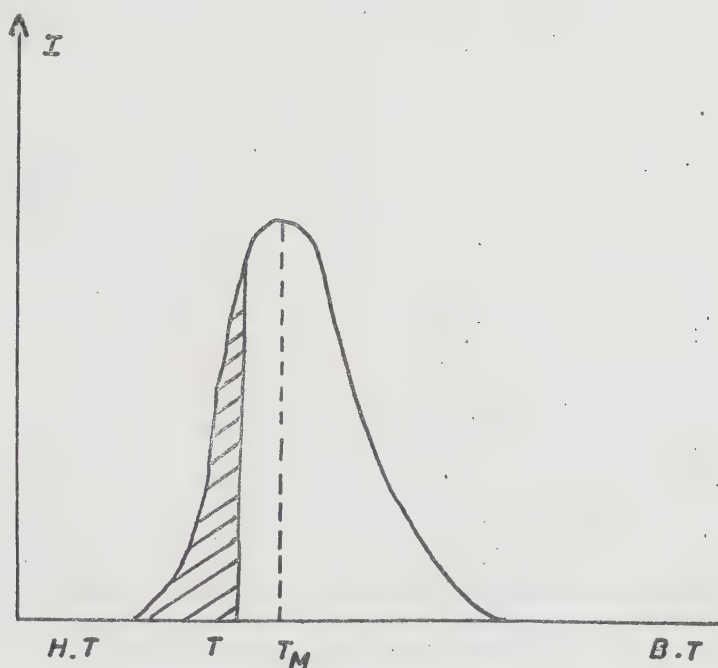


Fig. I. 1. A

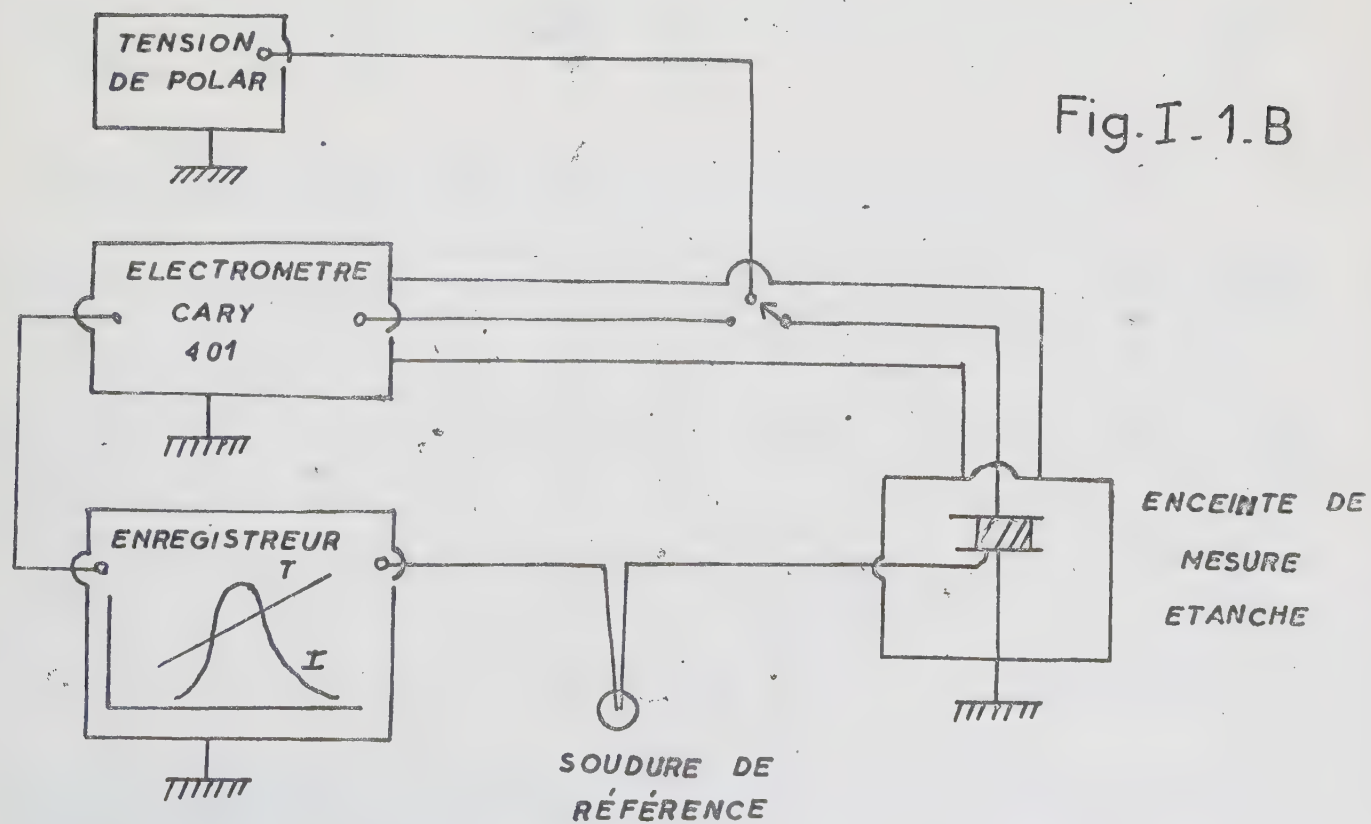


Fig. I. 1. B

I-2-2. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE LA METHODE

A. Avantage et inconvénients liés aux principes mêmes de la méthode :

La mesure est effectuée sans qu'un champ de test soit appliqué à l'échantillon, la dépolarisation étant obtenue thermiquement.

Une seule expérience permet de déterminer les grandeurs caractérisant le phénomène de relaxation considéré.

On peut observer les seuls pics de relaxation sans être gêné par une contribution de la conductivité.

Le pic de dépolarisation obtenu correspond à la polarisation de l'échantillon à une température donnée (T_1).

L'amplitude du phénomène à observer peut-être augmentée en jouant sur la tension de polarisation.

Par contre, l'intervalle de température exploré est nécessairement limité. On pourrait alors songer à augmenter celui-ci en faisant varier largement la vitesse de réchauffement ; cependant T_M varie peu lorsque b varie notablement et on ne peut augmenter b au delà de certaines limites (nécessité d'obtenir une température homogène à l'intérieur de l'échantillon).

Il faut enfin remarquer que cette méthode peut ne pas être utilisable pour l'étude de substances présentant un (ou plusieurs) changements de phase ; il faut en effet qu'à une température supérieure à celle du changement de phase le temps de relaxation soit suffisamment grand, pour les raisons exposées au paragraphe I-2-1.

B. Avantages liés à la nature même des phénomènes physiques étudiés

Il est évident que pour les vitesses utilisées, les valeurs des temps de relaxation au voisinage de la température pour laquelle le courant est maximal sera d'au moins quelques secondes. Plus précisément, si l'on prend des couples E, τ_0 de valeurs habituellement rencontrées, on se rend compte qu'au voisinage immédiat de T_M , τ_M peut prendre des valeurs allant d'une dizaine de secondes à une minute ; ces valeurs correspondent à des phénomènes de polarisation ayant des fréquences critiques situées en T.B.F. (10^{-2} - 10^{-3} Hz). Il ne serait toutefois pas question d'utiliser les méthodes de mesures correspondantes ; celles-ci n'ont pas, en effet, une sensibilité suffisante pour permettre la mesure de pertes aussi faibles que celles présentées aussi bien par les cristaux ioniques que par les clathrates étudiés. L'observation des pics de thermocourants se fera donc nécessairement à des températures très inférieures à celles où on observe les domaines de relaxation en utilisant les techniques de pont ; si, en pratique, on est obligé d'opérer aux basses et mêmes très basses températures, il peut être néanmoins opportun de se placer dans de telles conditions.

En effets, comme nous le verrons par la suite, les dipôles étudiés peuvent posséder un nombre assez grand de positions d'équilibre possibles séparées par des barrières de potentiel de hauteurs différentes ; d'autre part, les valeurs de celles-ci sont trop proches pour qu'à haute température les temps de relaxation qui en dépendent soient très différents et qu'ainsi les diverses

contributions à la polarisation totale puissent être mises en évidence distinctement. Pour les obtenir, on a alors recours à une analyse numérique en supposant que chaque polarisation partielle est caractérisable par un seul temps de relaxation. Or nous verrons, à propos de l'étude expérimentale qu'il n'en est pas forcément ainsi, notamment dans le cas des clathrates d'urée.

Nous verrons, d'autre part, que les pertes observables sont suffisamment faibles pour qu'on soit amené, si l'on utilise les techniques de pont classiques, à effectuer les mesures non plus à fréquence variable et température fixe, mais à température variable et fréquence fixe, un certain nombre d'erreurs systématiques pouvant alors être éliminées. Mais dans ce cas la décomposition en phénomènes de relaxation élémentaires est encore plus délicate, étant donné qu'il est nécessaire de supposer une loi de variation en fonction de la température pour chaque polarisation partielle.

L'utilisation des méthodes classiques ne permet donc pas de se placer dans les conditions les meilleures pour mettre en évidence les différents phénomènes de relaxation. On a donc intérêt à utiliser la méthode des thermocourants de dépolarisation qui permet d'opérer à des températures bien plus basses, les temps de relaxation ayant alors des valeurs suffisamment différentes. La courbe d'enregistrement d'un thermocourant peut être constituée de plusieurs pics bien distincts (ne se chevauchant pas) ou ne présenter qu'un certain nombre de maximums ; dans ce dernier cas, on peut le plus souvent, effectuer expérimentalement la décomposition en pics élémentaires.

Cette analyse rapide permet de comprendre que, quand les méthodes "classiques" ne sont plus satisfaisantes, on a intérêt à utiliser celle des thermocourants de dépolarisation ; examinons plus précisément ceci en nous aidant de quelques exemples.

I-2-3. POSSIBILITES COMPAREES DE SEPARATION DE DIFFERENTS PHENOMENES DE RELAXATION

Supposons qu'il existe plusieurs phénomènes de relaxation caractérisables par des temps de relaxation de la forme :

$$\tau_i = \tau_0 \exp(E_i/kT)$$

Nous avons calculé, pour différents cas, les pertes $\epsilon''(T)$ qu'on obtiendrait à température variable et à fréquence fixe, ainsi que le thermocourant correspondant.

Rappelons qu'à température variable et à la fréquence fixe de 100 Hz, l'expression des pertes est donnée par : SIXOU - DANSAS - GILLOT (1967).

$$\epsilon''_i(T) = \frac{\Delta \epsilon_i}{\operatorname{ch} \left\{ \frac{E_i}{k} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ci}} \right] \right\}}$$

avec $\Delta \epsilon_i$: amplitude de dispersion

et $\tau_{0i} \exp(E_i/kT_{ci}) = 10^{-2} / 2\pi$

1er exemple :

Supposons qu'il existe deux phénomènes de relaxation caractérisables par $\tau_0 = 10^{-9} \text{ s}$, $E = 0,5 \text{ eV}$ et $\tau_0 = 10^{-9} \text{ s}$, $E = 0,45 \text{ eV}$

Si l'on considère la courbe de pertes $\epsilon''(T)$ représentée sur la figure I-2, on se rend compte que l'existence de deux phénomènes de relaxation n'est pas évidente. L'enregistrement du thermocourant (c) de la figure 1-3 présente, par contre, deux maximums bien distincts ; on a représenté sur la même figure les pics correspondants à chaque phénomène de relaxation (enregistrements (a) et (b)).

On dispose ici d'une possibilité supplémentaire qui consiste à isoler chaque pic expérimentalement.

a) Isolement du pic "haute température"

L'enregistrement (a) serait celui obtenu pour une température de polarisation $T_p > 230^\circ\text{K}$. Si au lieu de procéder à l'enregistrement total, on fait remonter la température jusqu'à 225°K environ (température à laquelle le pic "basse température" est complètement "déchargé", et si l'on trempe l'échantillon à une température très basse, un nouvel enregistrement ne présentera plus qu'un seul pic, correspondant au pic "haute température" seul.

b) Isolement du pic "basse température"

Soient τ_1 et τ_2 les temps de relaxation associés respectivement au pic basse température et au pic haute température. Pour des températures inférieures à celles du maximum du pic basse température, le rapport τ_1/τ_2 est inférieur ou égal à 20. La polarisation que peut acquérir l'échantillon à une température T_p se décompose en polarisation haute température $P_1(T_p)$ et polarisation basse température $P_2(T_p)$. Pour $T_p < T_M$, un calcul simple montre qu'il est possible de dépolariser l'échantillon pendant un temps tel que $P_2(T_p) \ll P_1(T_p)$; une telle opération permet donc d'isoler, avec une erreur négligeable, le pic basse température. En pratique, on procédera par approximations successives, jusqu'à ce que le pic haute température n'apparaisse plus sur l'enregistrement.

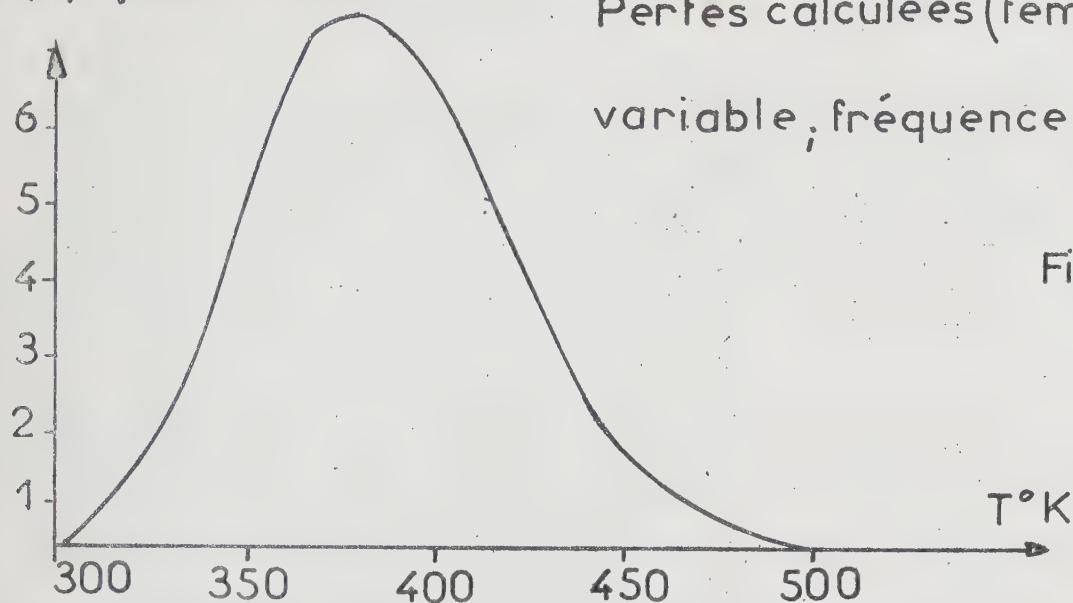
On voit sur un tel exemple que l'utilisation des T.C.D. permet de mieux mettre en évidence les phénomènes de relaxation. On peut toutefois se demander s'il n'en est pas ainsi en raison d'un choix particulier des valeurs de E et de τ_0 . En fait, la valeur donnée à E est de l'ordre de celles que nous avons obtenues dans nos expériences ; quant à celle de τ_0 , nous l'avons choisie volontairement plus grande que celles obtenues expérimentalement de manière à nous placer dans des conditions de séparation les plus défavorables possibles.

2ème exemple :

Cet exemple permet de montrer que si les énergies sont plus faibles les conclusions énoncées à partir de l'étude du premier exemple sont encore valables. Pour des valeurs d'énergie plus faibles, les pics sont en effet plus larges et on est en droit de se demander si leur séparation peut être aussi aisée que quand les énergies sont plus élevées.

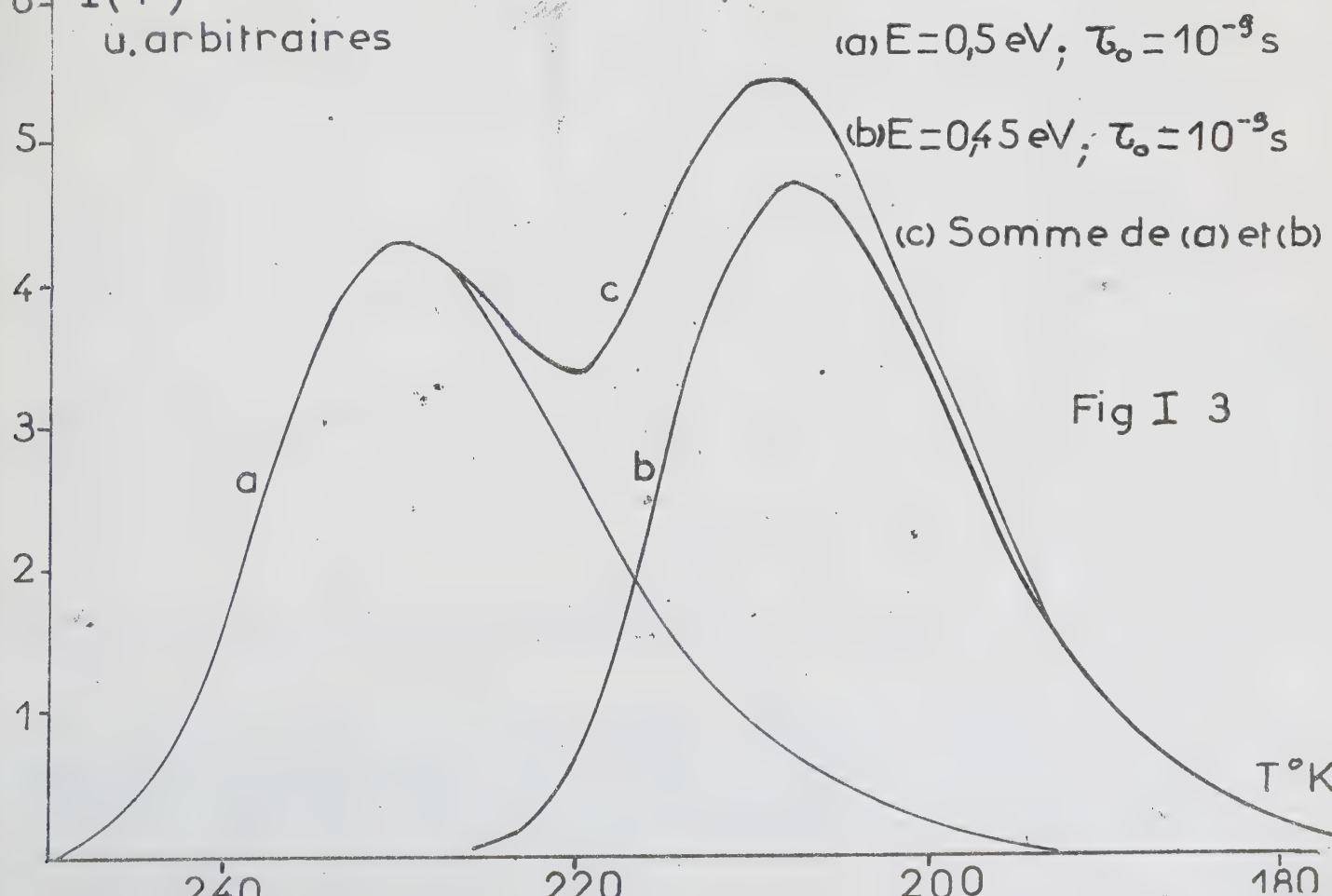
Existence de deux phénomènes de polarisation caractérisables
par : $\tau_0 = 10^{-9} \text{ s}$, $E = 0,5 \text{ eV}$ et $\tau_0 = 10^{-9} \text{ s}$, $E = 0,45 \text{ eV}$

$\epsilon''(T)$ u. arbitraires



Thermocourants calculés ($b = 0,1^\circ \text{ K s}^{-1}$)

$I(T)$
u. arbitraires



Les valeurs choisies maintenant sont :

$$E = 0,30 \text{ eV} ; 0,28 \text{ eV} ; 0,25 \text{ eV} \text{ et } \tau_0 = 10^{-11} \text{ s}$$

Sur les figures 1-4 et 1-5 nous avons représenté les courbes de pertes $\epsilon''(T)$ et les thermocourants correspondants lorsqu'il existe deux phénomènes de relaxation caractérisables par des énergies de 0,30 eV et 0,28 eV, dans un cas, et des énergies de 0,30 eV et 0,25 eV, dans l'autre cas. On peut constater que même si les énergies sont faibles, les phénomènes de relaxation peuvent être clairement mis en évidence à partir d'un enregistrement de thermocourant ; il faut noter que pour l'un des couples de valeurs d'énergie choisies, la forme de la courbe $\epsilon''(T)$ ne permet pas de conclure à l'existence de deux phénomènes de relaxation.

L'étude de ces quelques exemples montre donc que l'utilisation de la méthode des thermocourants de dépolarisation permet de mettre en évidence l'existence de plusieurs phénomènes de relaxation, même lorsque ceux-ci sont caractérisables par des énergies d'activation très voisines.

I-2-4. DISTRIBUTION DE TEMPS DE RELAXATION

Le calcul de la fonction de distribution est toujours un problème délicat. A partir d'un spectre radio-fréquence, il est rendu difficile par le fait que la précision requise pour les mesures est supérieure à celle généralement obtenue (BROT - LASSIER, 1967). A partir du thermocourant de dépolarisation, il le sera pour une autre raison : l'impossibilité d'obtenir l'expression du thermocourant sous une forme explicite (celle relative au pic de thermocourant caractérisable par un seul temps de relaxation étant déjà sous forme intégrale). On ne pourra donc extraire directement la fonction de distribution de l'enregistrement de courant obtenu. Le processus de calcul devra donc être le suivant :

- supposer une fonction de distribution
- calculer le courant de dépolarisation relatif à une telle distribution (on sera amené à assimiler une distribution continue à une somme discrète).
- comparer avec le courant de dépolarisation obtenu expérimentalement.

a) Calcul de distributions simples

Sur la figure 1-6 sont présentés les pics de thermocourants obtenus pour des distributions d'énergie caractérisables par :

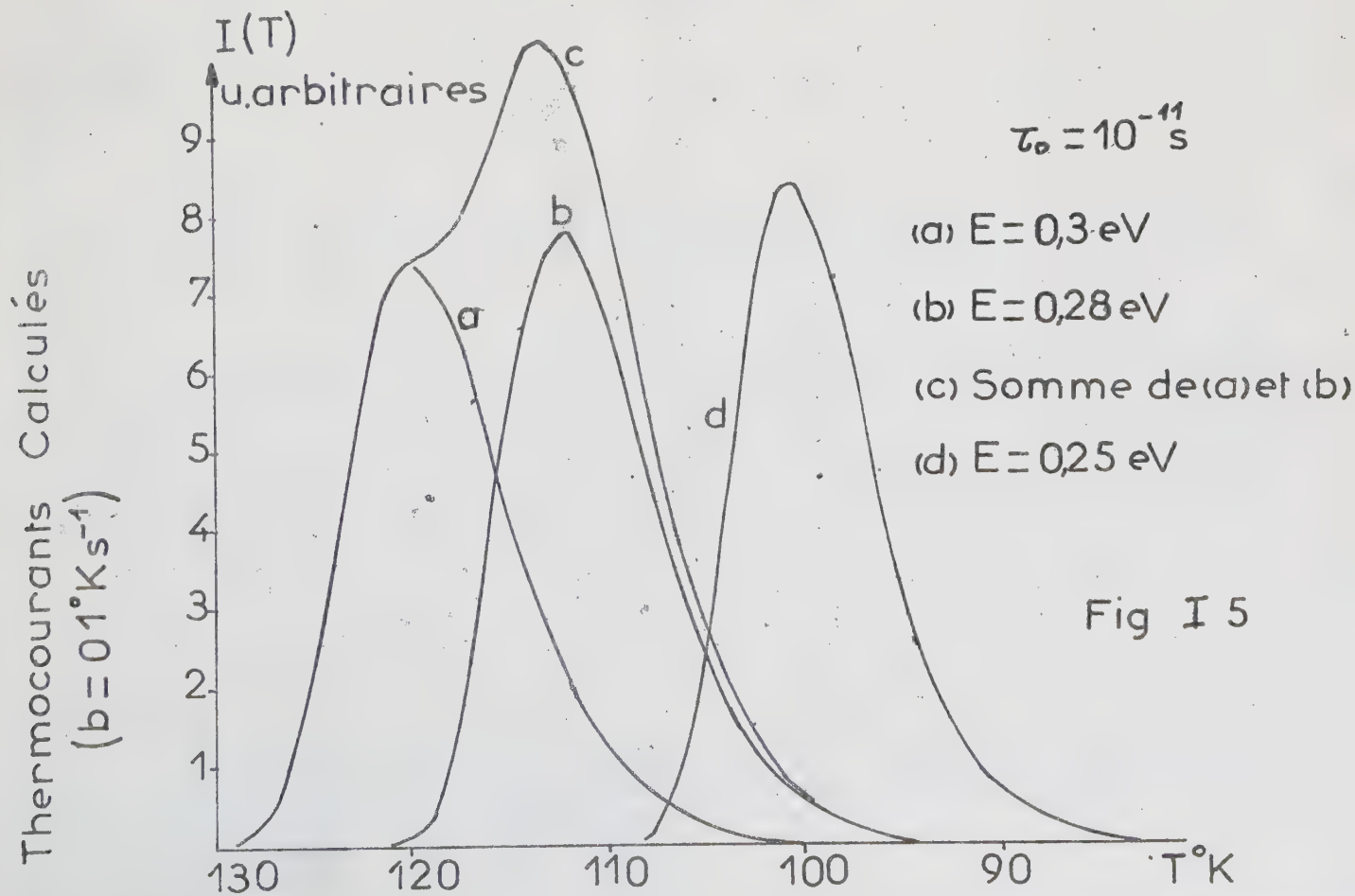
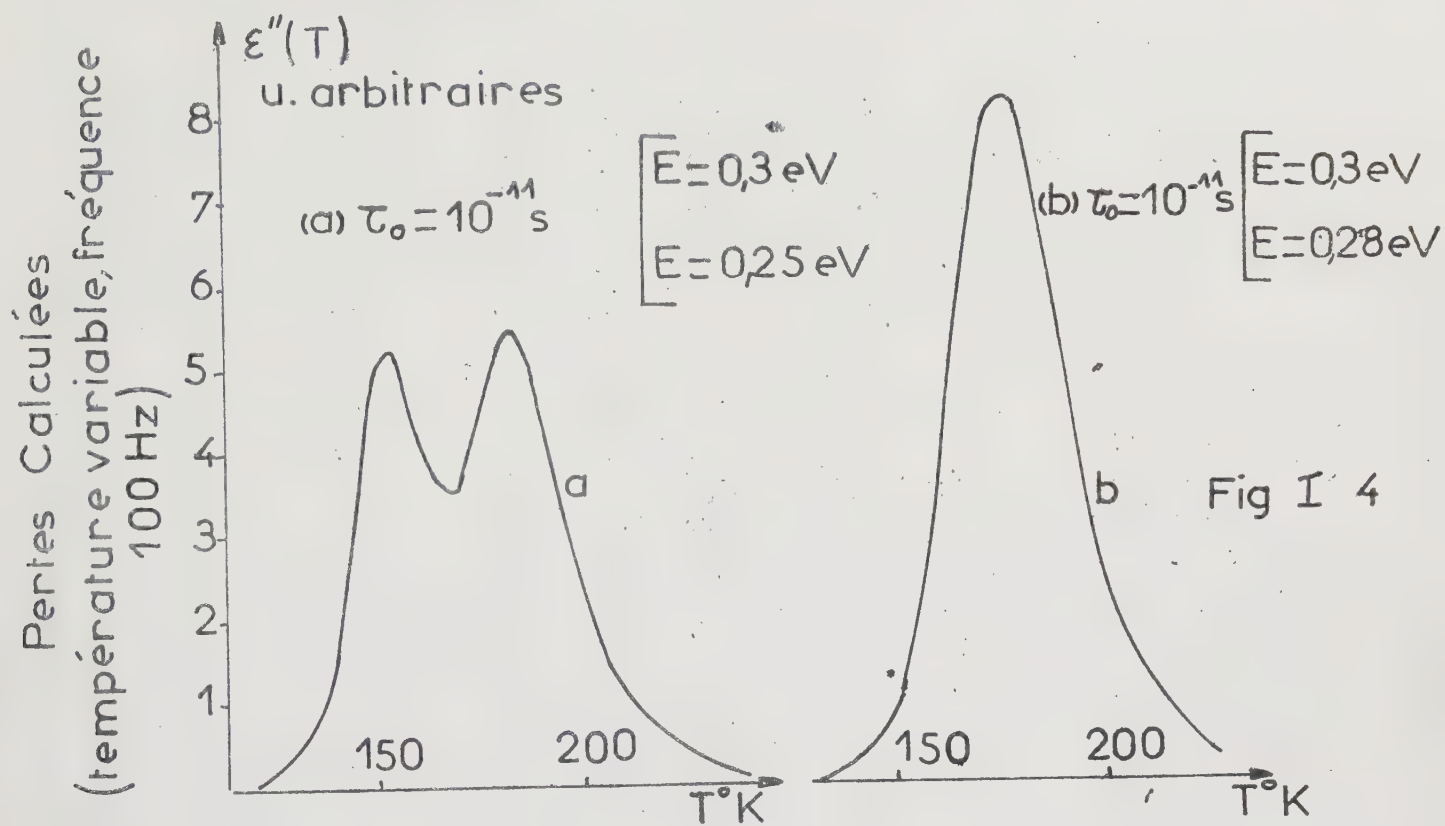
$$F(E) = \text{Cte pour } 0,45 \text{ eV} < E < 0,55 \text{ eV}$$

$$F(E) = \text{Cte} \times (E - 0,45) \text{ pour } 0,45 < E < 0,55 \text{ eV}$$

On trouve sur le même graphique les deux pics obtenus pour le même τ_0 et les valeurs d'énergie maximale et minimale considérées dans le cas de la distribution.

On voit que les formes obtenues pour les pics dans ces deux cas simples sont caractéristiques. Le tracé de telles distributions permet d'orienter le choix de la fonction de distribution lors de l'identification d'une éventuelle distribution mise en évidence expérimentalement.

Existence de 3 phénomènes de polarisation caractérisables par $\tau_0 = 10^{-11}$ s : $E = 0,3$ eV ; $\tau_0 = 10^{-11}$ s : $E = 0,28$ eV ; et $\tau_0 = 10^{-11}$ s : $E = 0,25$ eV



Courants de dépolarisation calculés

100
u arbitraires

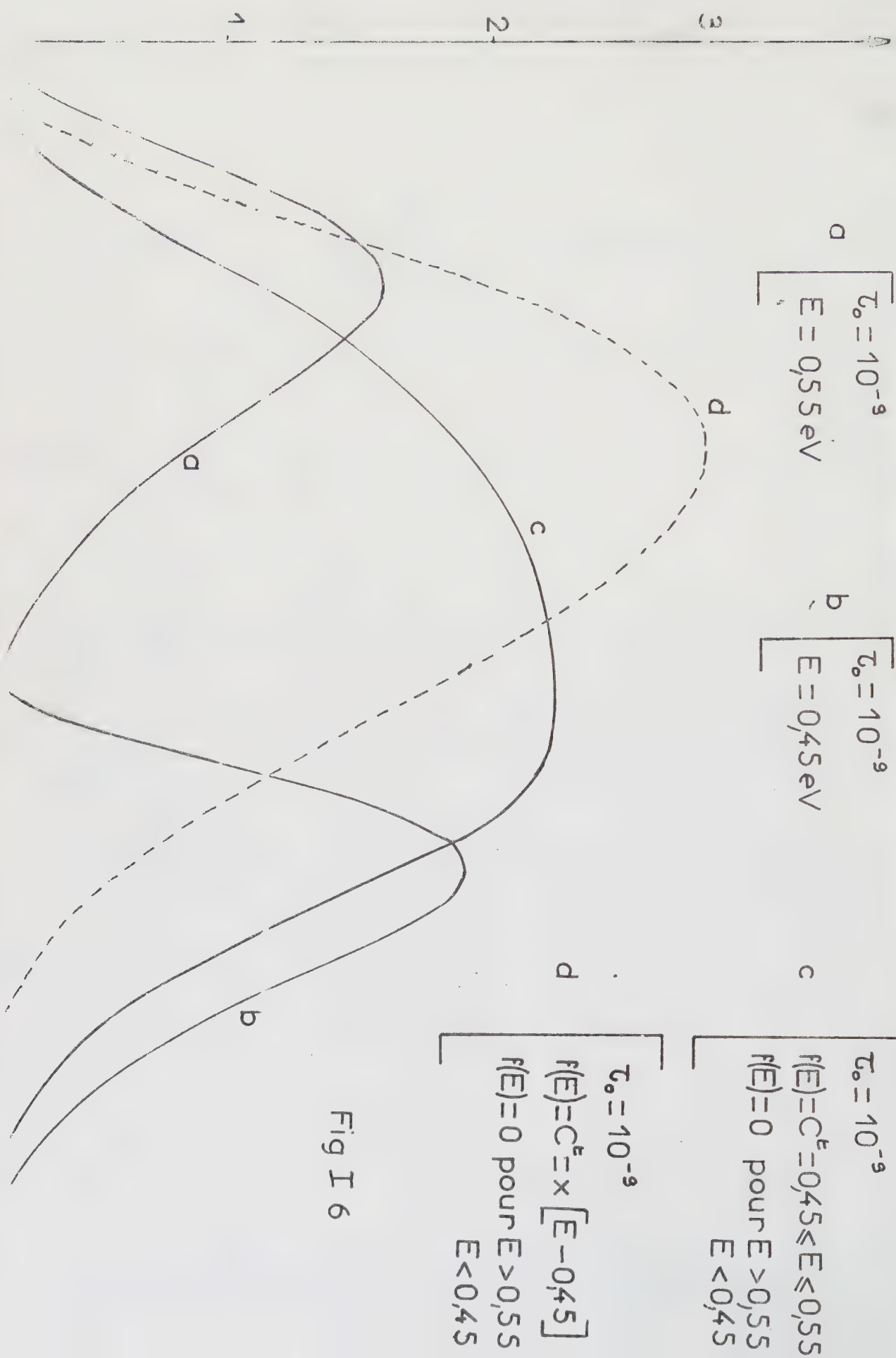


Fig I 6

b) Mise en évidence expérimentalement d'une distribution "connue"

Pour cela nous avons choisi d'étudier par cette méthode deux liquides surfondus bien connus par ailleurs (mesures de permittivité) et susceptibles de donner des thermocourants de dépolarisation importants, afin d'obtenir la meilleure précision possible. L'une de ces substances, l'Ethyl 2 hexanol 1 (E_2H_1), présente un seul domaine de relaxation (aux très basses températures la contribution des deux autres domaines est tout à fait négligeable); l'autre, le Tri-orthocresylphosphate (T.C.P.) dont le spectre de relaxation est caractérisable par une distribution de type "DAVIDSON et COLE" qui à une température donnée est de la forme :

$$f(\tau) d(\text{Log } \tau) = \left(\frac{\tau}{\tau_1 - \tau} \right)^\beta d(\text{Log } \tau) \text{ pour } \tau < \tau_1$$

$$= 0 \text{ pour } \tau > \tau_1$$

Les figures I-7 A et I-7 B montrent respectivement les pics de TCD obtenus. On a représenté sur la figure I-7 C les rapports $P/I = \varphi(1/T)$ pour les deux substances. Pour l' E_2H_1 on retrouve bien l'existence d'un seul temps de relaxation. En ce qui concerne le T.C.P., on obtient un pic très asymétrique non caractérisable par un seul temps de relaxation.

Il semble bien que pour des températures inférieures à 0°C le paramètre β ne varie pas avec la température.

On sait d'autre part que tels liquides ne suivent pas la loi d'ARRHENIUS (impossibilité de définir une énergie d'activation). Par analogie avec la loi de variation de leur viscosité avec la température, plusieurs auteurs (COLE et DAVIDSON (1951), FRUCHAUD (1967) ont montré que la fréquence critique du domaine de relaxation pouvait être reliée à la température par une relation de la forme :

$$\text{Log } f_c = A + B / (T - T_\infty)$$

(T_∞) désignant la température à partir de laquelle une réorientation devient "impossible" sans qu'il soit possible d'attribuer une signification physique précise aux quantités A et B.

La détermination des quantités A, B et T_∞ n'a de sens que si elle est faite à partir de fréquences critiques déterminées aussi bien pour des températures très supérieures à T_∞ que pour des températures aussi voisines que possible de T_∞ . Nous disposons pour cela de mesures déjà effectuées antérieurement (SIXOU DANSAS et GILLOT, 1967). Nous avons repris des mesures dans la bande 1 Hz - 10^{-3} Hz à l'aide du montage schématisé sur la figure I-8 A. Les éléments essentiels sont :

- un générateur TBF (5×10^{-5} Hz - 6×10^4 Hz) ayant un très faible taux d'harmoniques ($< 0,06\%$)
- un amplificateur opérationnel, de gain supérieur à 20 000, monté en amplificateur de courant.

Les valeurs $\epsilon'(f)$ et $\epsilon''(f)$ sont déterminées à partir de l'ellipse obtenue sur un enregistreur XY, lorsqu'on envoie la tension appliquée à l'échantillon sur la voie X et le courant qui le traverse sur la voie Y.

Thermocourants de dépolarisation et détermination de l'énergie d'activation

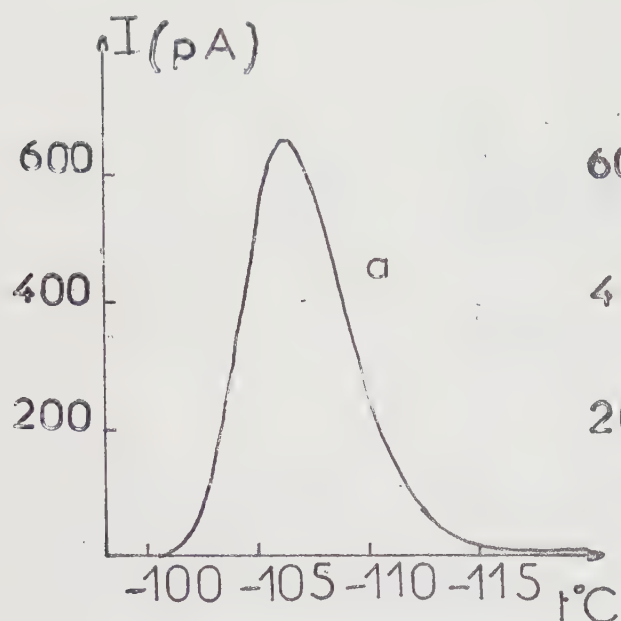


Fig: I.7.A

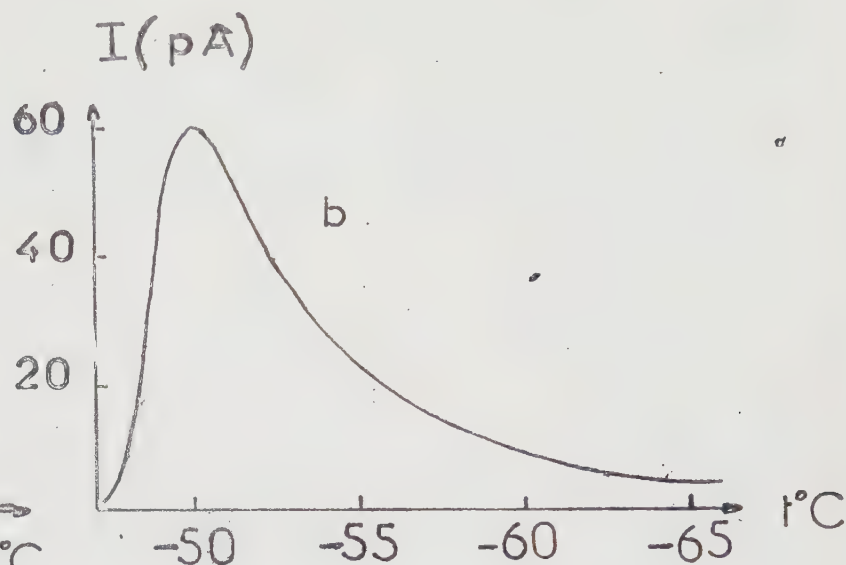


Fig: I.7.B

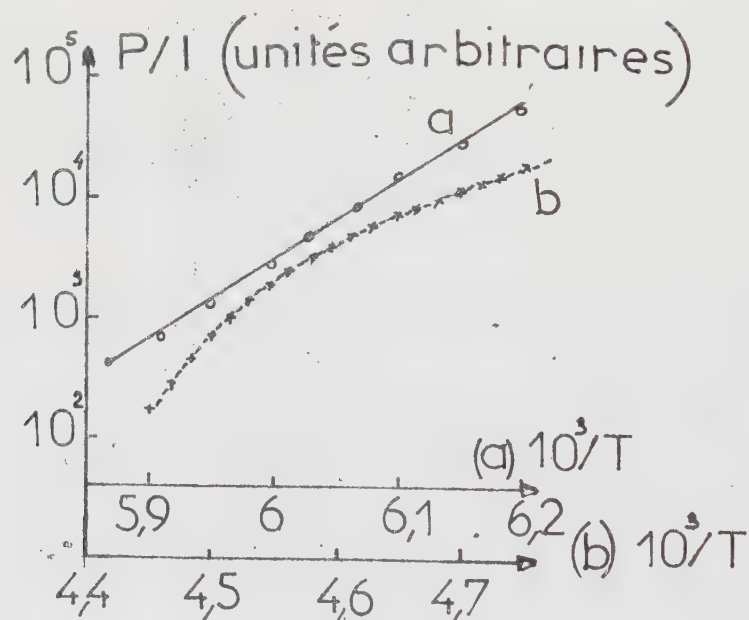


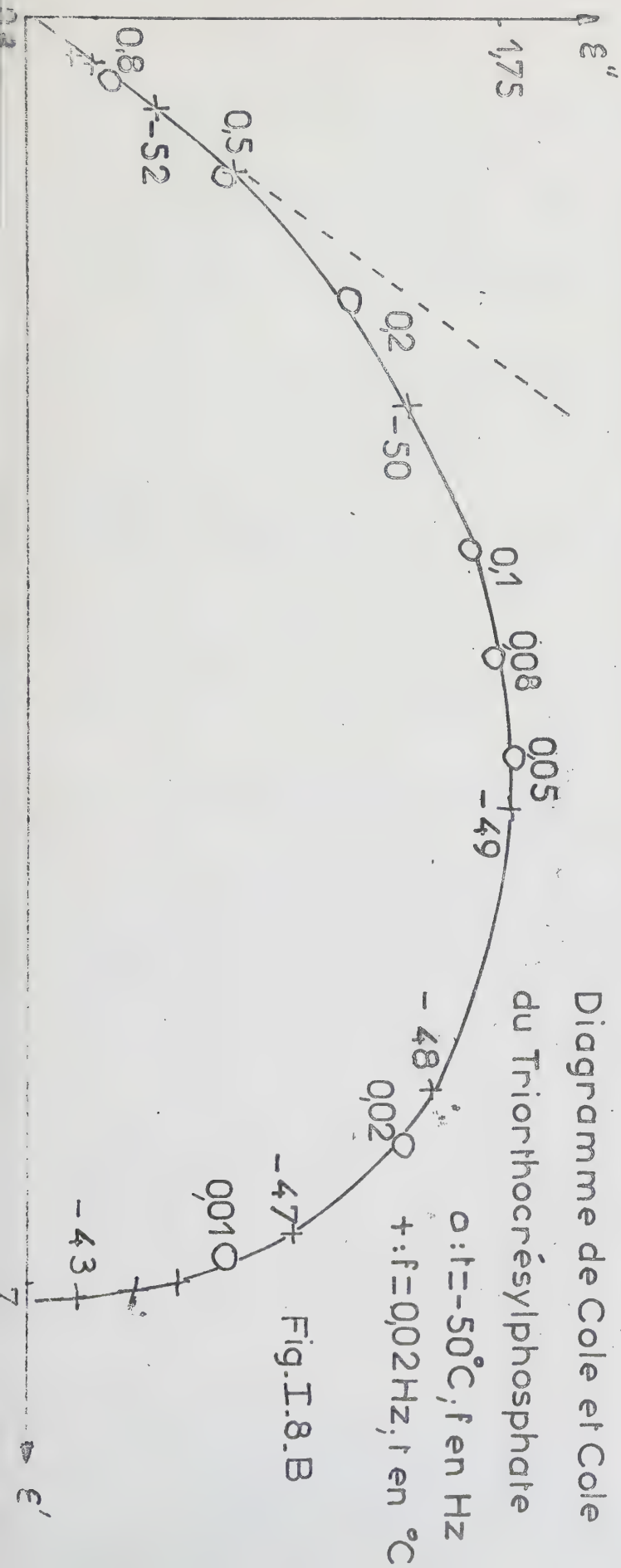
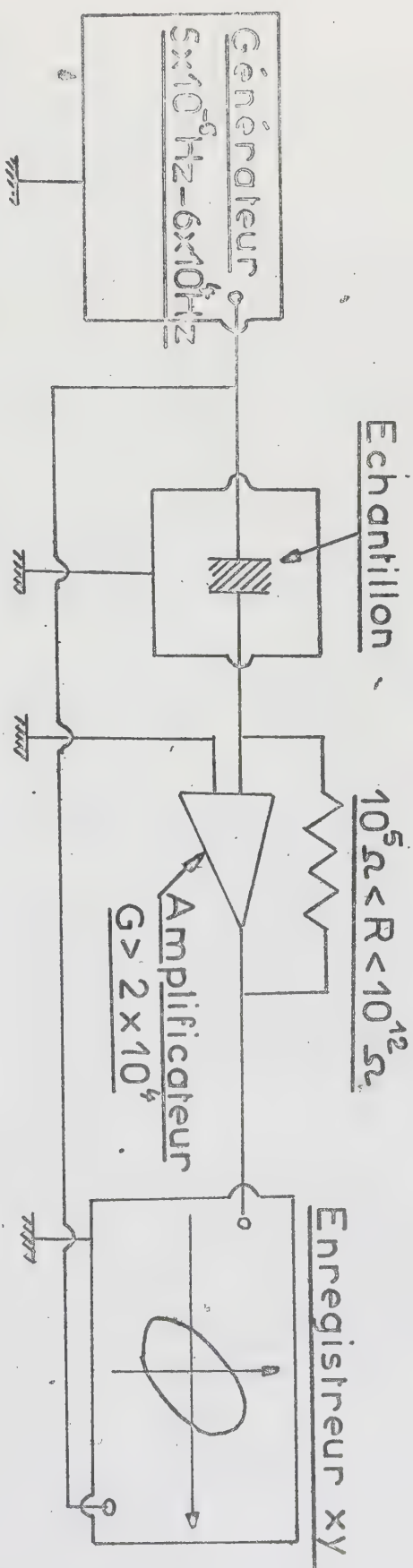
Fig: I.7.C

(a) Ethyl-2. Hexanol-1.

(b) Triorthocrésylphosphate

Schéma de principe du montage T.B.F.

Fig. I.8.A



Sur la figure I-8-B est représenté les spectres obtenus à température variable et fréquence fixe et à fréquence fixe et température variable. On peut remarquer qu'à -50°C , température pour laquelle le thermocourant (fig. 1-7 B) est maximal, la fréquence critique de relaxation est d'environ 0,02 Hz.

A partir de ces mesures et de celles effectuées antérieurement à des fréquences supérieures à 100 Hz, les quantités A, B et T_{∞} ont été déterminées ($T_{\infty} = 198^{\circ}\text{K}$).

Le calcul du pic de thermocourant correspondant nécessite de préciser quelle est la quantité distribuée ; en considérant que c'est B et que celle-ci satisfait à la fonction de distribution des temps de relaxation, le calcul devient possible. On constate alors que la température du maximum du pic "calculé" coïncide bien (au degré près) avec celle du pic expérimental, mais que leurs largeurs ne sont pas comparables. La prise en considération d'une distribution sur B n'est donc pas une hypothèse correcte. En l'absence d'informations supplémentaires nous n'avons pas poussé plus avant l'étude de cet exemple qui ne présentait pas un intérêt capital pour la suite de ce travail.

II° PARTIE

PROPRIETES DIELECTRIQUES DES CRISTAUX de NaCl DOPES PAR DES IMPURETES DIVALENTES

-1. PHENOMENES DE RELAXATION LIES A L'EXISTENCE DE COMPLEXES LACUNE-IMPURETES : MODELES PROPOSES :

Introduction

On admet, en première approximation, lorsqu'on considère l'introduction d'ions étrangers Z^{++} (et les lacunes qui en résultent par neutralité électrique) dans des monocristaux d'halogénures alcalins de type NaCl (X^+Y^-) que :

- l'ion étranger Z^{++} et la lacune X^+ sont en substitution dans le réseau du cristal hôte.
- on peut se placer dans des conditions expérimentales telles (en particulier à basse température) que la lacune se trouve dans le voisinage de l'impureté.
- le nombre d'ions étrangers est assez faible, pour que les complexes "lacune-impureté" puissent être considérés comme ayant tous les mêmes caractéristiques. En d'autres termes, on suppose que l'environnement d'un complexe est le même que celui d'un autre et qu'un complexe donné ne modifie pas l'environnement d'un autre complexe (absence d'interaction).

Ces hypothèses simplificatrices adoptées ici seront ultérieurement précisées et complétées, afin de tenir compte de phénomènes supplémentaires (regroupement éventuel des impuretés, ...) mis en évidence expérimentalement.

Les modèles proposés jusqu'ici pour la réorientation des complexes, se différencient essentiellement par la considération d'un nombre plus ou moins grand de sites possibles pour la lacune autour de l'impureté ; il s'agit principalement des modèles proposés par LIDIARD (1954), puis par DREYFUS (1961) et plus récemment par FRANKLIN (1964). Nous les examinerons successivement, en essayant de dégager les raisons pour lesquelles ils peuvent être critiqués (en tenant compte, en particulier, de résultats expérimentaux récents).

Nous utiliserons les notations normalisées suivantes :

- la lacune étant repérée par sa position par rapport à l'impureté, on parlera de lacunes en position de $n^{\text{ième}}$ voisin (ou sur une $n^{\text{ième}}$ couche) ; les positions successives possibles, pour $n = 1, 2, 3, \dots$, étant distantes de l'impureté de $a\sqrt{2}, 2a, a\sqrt{6}, \dots$ si a désigne le demi pas du réseau.
- on notera w_{ij} la fréquence de saut de la lacune d'un site en position de $i^{\text{ième}}$ voisin vers un site en position de $j^{\text{ième}}$ voisin, w_{10} celle relative à l'échange lacune-impureté et on posera

$$w_0 = w_{10} + w_{11}$$

on admettra que les échanges entre sites distants de plus de $a\sqrt{2}$ sont impossibles.

II-1-1. LE MODELE DE DREYFUS

DREYFUS (1961) a choisi un modèle selon lequel la lacune peut occuper des positions de premier et second voisin par rapport à l'impureté. La

répartition des différents sites est celle indiquée sur la figure II-1-B. Le modèle de LIDIARD ne tenant pas compte des six positions de second voisin (fig. II-1-A), apparaît comme un cas particulier de celui de DREYFUS ; aussi passerons nous directement à l'examen de ce dernier.

Dans le cas général (où les w_{ij} ont une valeur quelconque), l'expression des fréquences de relaxation (on montre aisément qu'il en existe deux) dépendant de tous les w_{ij} à la fois, la polarisation totale ne peut être décomposée en contribution simples dûes, l'une aux lacunes en position de premier voisin (p.v.), l'autre aux lacunes en position de second voisin (s.v.). Les fréquences de relaxation λ_1 , λ_2 et les polarisations correspondantes P_1 , P_2 ont alors pour expressions :

$$\lambda_{1,2} = w_0 + w_{12} + 2 w_{21} \pm [(w_0 + w_{12} - 2 w_{21})^2 + 4 w_{21} w_{12}]^{1/2}$$

$$P_1 = A [2 (w_0 + w_{12}) - \lambda_2 (1 + w_{12} / w_{21})]$$

$$P_2 = A [\lambda_1 (1 + w_{12} / w_{21}) - (w_0 + w_{12})]$$

$$\text{avec } A = \frac{4 a^2 e^2 N_i E_p}{3 kT [2 + w_4 / w_3] [\lambda_1 - \lambda_2]}$$

E_p : champ électrique ; N_i : nombre d'impuretés par unité de volume.

DREYFUS examine deux cas de simplification où la distinction devient possible :

CAS N°1 : les échanges entre premiers voisins sont les plus probables

$$w_0 \gg w_{21}, w_{12}$$

On obtient pour l'inverse des temps de relaxation
 $\lambda_1 \simeq 2 w_0$ (relaxation des premiers voisins); (domaine H.F.)
 $\lambda_2 \simeq 4 w_{21}$, (relaxation des seconds voisins) ; (domaines B.F.)

et pour le rapport des polarisations partielles P_1 , P_2 :

$$P_1 / P_2 \simeq w_{21} / w_{12}$$

Si les hypothèses adoptées sont justifiées, on peut dans ce cas observer deux phénomènes de relaxation dont l'importance respective dépend du rapport des populations des sites de premiers et seconds voisins .

CAS N°2 : les échanges entre seconds et premiers voisins sont les plus probables

$$2 w_{21} \gg w_0, w_{12}$$

Avec les mêmes notations que précédemment, on obtient :

$$\lambda_1 \simeq 4 w_{21} \text{ (relaxation des seconds voisins); (domaine H.F.)}$$

$$\lambda_2 \simeq 2 w_0 + w_{12} \text{ (relaxation des premiers voisins); (domaine B.F.)}$$

$$P_1 / P_2 \simeq w_{12} / 4 w_{21}$$

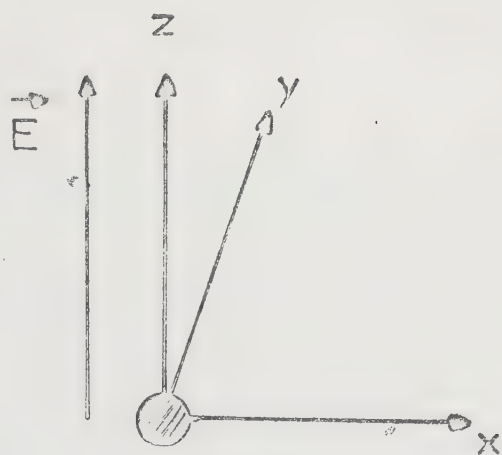
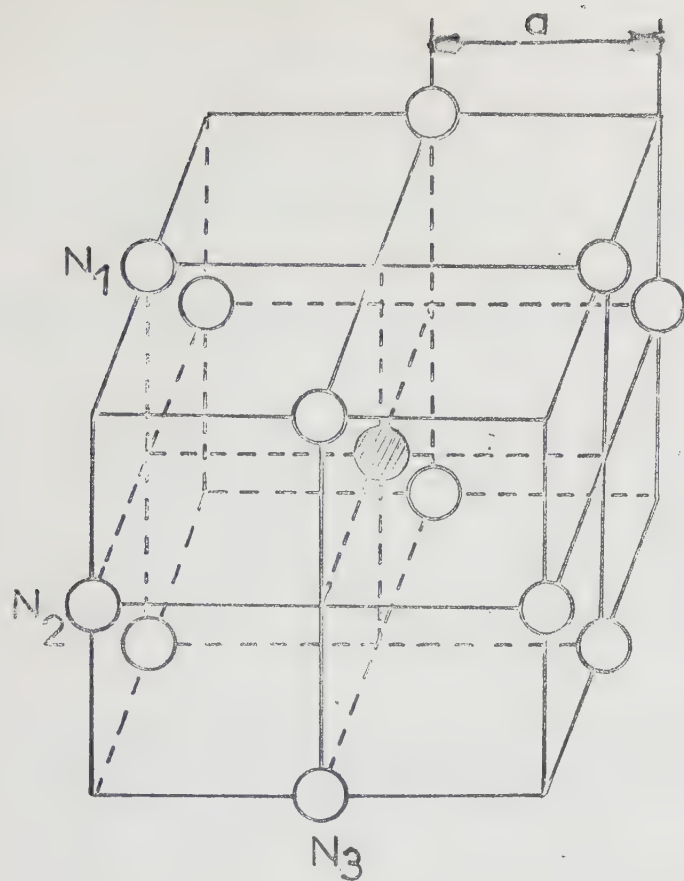


Fig. II 1 A

● : Impureté
○ : Position d'une lacune

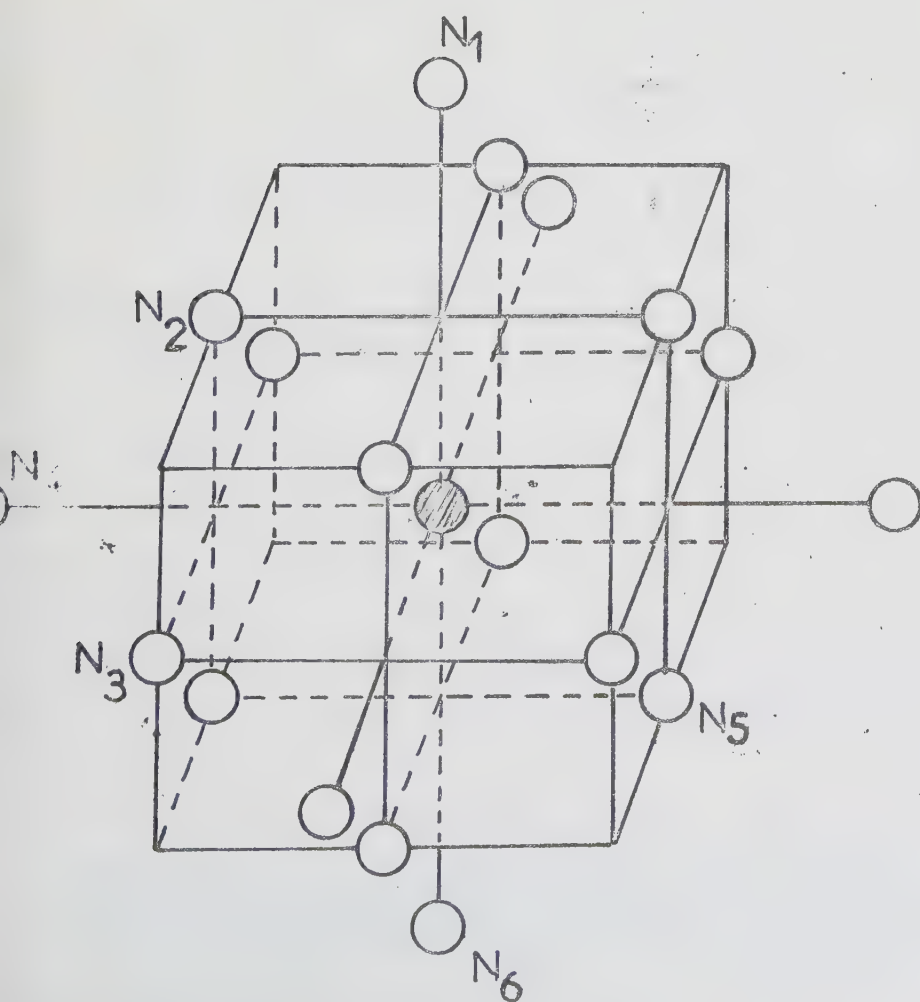


Fig. II.1 B

● : Impureté
○ : Position d'une lacune

Si les hypothèses sont justifiées, on n'observera qu'un seul phénomène de relaxation dû à la relaxation des premiers voisins, les sites correspondants étant plus peuplés que ceux de second voisin.

L'auteur a effectué des mesures de temps de relaxation (par la méthode des courants transitoires) sur des cristaux de NaCl dopés par Sr^{++} , Ca^{++} , Cd^{++} , Mn^{++} , Zn^{++} , Mg^{++} , dont les rayons sont indiqués sur la figure II-2.

Dans la plupart des cas il met en évidence, à une température donnée, un courant transitoire global décomposable en trois courants élémentaires.

Selon sa terminologie, il existe trois polarisations : une très rapide (T.R.), une rapide (R.) et une lente (L.). L'auteur attribue la polarisation L à des lacunes occupant des sites plus éloignés que ceux de second voisin, les polarisations T.R. et R étant attribuables aux lacunes situées en position de p.v. et s.v.

L'auteur propose pour les variations, avec le rayon R de l'impureté introduite, des fréquences de saut et des fréquences de relaxation qui en résultent, celles indiquées sur la figure II-2. Pour ceci DREYFUS utilise divers résultats expérimentaux:

- ceux obtenus par lui-même : grandeurs respectives des polarisations T.R. et R et des fréquences de relaxation correspondantes (voir cas n°1 et 2).

- ceux obtenus par CHEMLA (1956) à partir de mesures de diffusion sur NaCl dopé par Sr^{++} et Zn^{++} : valeur de l'énergie relative à l'échange lacune-impureté.

- les conclusions formulées par WATKINS (1959) à partir de mesures de R.P.E. effectuées sur NaCl dopé par Mn^{++} : pour cette impureté, la majorité des lacunes est en position de premier voisin.

- les résultats de calculs effectués par BASSANI et FUMI (1954), concernant l'énergie d'association lacune-impureté dans des cristaux de NaCl dopés par Cd^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} .

DREYFUS (1961) explique alors ses résultats de la façon suivante (R_0 désignant le rayon de l'ion substitué) :

a) NaCl dopé par Sr^{++} , Ca^{++} , Cd^{++} , Mn^{++} : ($R > R_0$ ou $R \approx R_0$)

Les résultats sont interprétables dans le cadre du cas de simplification n°2 : le phénomène de relaxation principal est dû à la rotation de la lacune en position de p.v. autour de l'impureté ; la majorité des lacunes est en position de premier voisin et la fréquence de saut la plus grande est celle relative au saut s.v. $\rightarrow$ p.v.

b) NaCl dopé par Mg^{++} ($R \ll R_0$)

Les résultats illustrent le cas de simplification n°1. Le phénomène de relaxation principal observé est dû au saut s.v. $\rightarrow$ p.v., la majorité des lacunes étant en position de s.v. ; par rapport au cas précédent, il y a inversion des populations des sites de p.v. et de s.v.

c) NaCl dopé par Zn^{++} :

Pour cette impureté, on est dans une situation intermédiaire n'appartenant à aucun des deux cas de simplification (w_{21} devenant de l'ordre de w_{12})

Examinons maintenant la validité de ce modèle, dont le contenu peut-être résumé ainsi (fig. II-2).

- Pour $R > R_0$ où $R \simeq R_0$, la majorité des lacunes est en position de p.v. et l'on observe la rotation de la lacune autour de l'impureté.

- Pour $R \ll R_0$, la majorité des lacunes est en position de s.v. et l'on observe le saut s.v. $\rightarrow$ p.v. Si w_{10} est suffisamment grand, w_{21} et w_{12} n'étant pas trop différents, on peut observer un phénomène de relaxation supplémentaire dû à l'échange direct lacune-impureté.

DREYFUS rapproche des siens les résultats obtenus par DRYDEN et MEAKINS (1957) sur KCl et considère que très vraisemblablement ces résultats peuvent être interprétés de la même façon que pour NaCl. Il tend donc à ne pas considérer le modèle proposé comme étant seulement représentatif du cas de NaCl ; nombreux sont les auteurs qui l'utilisent pour expliquer leurs résultats expérimentaux ; étant donné sa généralité, on ne voit pas pourquoi ce modèle ne pourrait pas s'appliquer au cas de cristaux semblables.

Il faut pourtant remarquer qu'un certain nombre de résultats expérimentaux (et de développements théoriques) sont incompatibles avec le modèle proposé par DREYFUS, y compris pour NaCl et KCl.

1°) KCl : BUCCI (1967) a montré par la méthode T.C.D., sur KCl dopé par Be^{++} , qu'on observait deux phénomènes de relaxation avec, dans la notation de DREYFUS $P_2 < P_1$. On montre aisément que cette situation n'est possible que si $w_{21} > w_{12}$. Or $R_{Be^{++}} \ll R_K^+$; le modèle permet de prévoir que dans ce cas on a $w_{21} < w_{12}$. Par ailleurs, selon DREYFUS, on devrait avoir un rapport w_{21}/w_{12} qui augmente lorsque R augmente. On dispose, en fait, de deux résultats allant à l'encontre de cette prévision:

- WATKINS (1959) a en effet montré (à partir de mesures effectuées par R.P.E.) que, pour KCl dopé par Mn^{++} , la différence entre les énergies de liaison $E_{sv} - E_{pv}$ était égale à 0,029 eV, ce qui entraîne $w_{12} > w_{21}$.

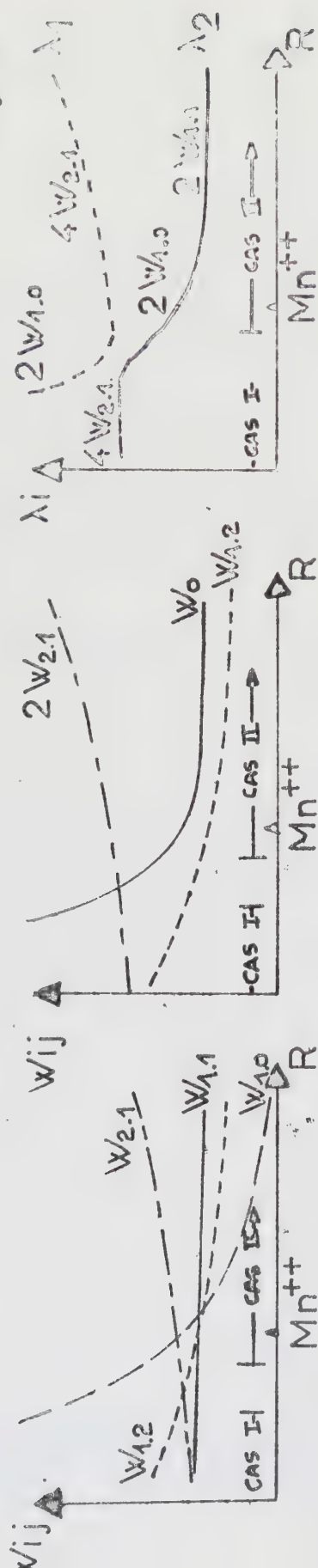
- TOSI et AIROLDI (1958) ont calculé la différence entre les énergies de liaison pour KCl dopé par Sr^{++} . Il s trouvent $E_{sv} - E_{pv} = 0,11$ eV ce qui entraîne $\left(\frac{w_{12}}{w_{21}}\right)_{Mn^{++}} < \left(\frac{w_{12}}{w_{21}}\right)_{Sr^{++}}$

Ce sens de variation du rapport w_{12}/w_{21} est donc inverse de celui prévu par DREYFUS.

2°) NaF dopé par Sr^{++} , Cd^{++} , Mn^{++} , Mg^{++} :

Les résultats obtenus par LAJ (1969) par la méthode T.C.D. et par R.P.E. sont interprétables dans le cadre d'un modèle où l'on tient compte des lacunes en position de p.v. et s.v., à condition de donner au rapport w_{21}/w_{12} ,

240



Variation avec le rayon R de l'impureté, des fréquences de saut ν_{ij} et des fréquences de relaxation λ_i dans NaCl dopé (d'après DREYFUS - 1961)

Rayons ioniques : (d'après PAULING 1967)

	Na^+	Cl^-
Be^{++}		
Mg^{++}		
Co^{++}		
Mn^{++}		
Ca^{++}		
Sr^{++}		
Zn^{++}		
Cd^{++}		

0.5 1 1.5

$R(\text{\AA})$

un sens de variation inverse de celui proposé par DREYFUS.

3) LiF dopé par Mn^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Cd^{++} , Sr^{++} :

Ces résultats ont été obtenus, par la méthode T.C.D., par LAJ (1969). Toutes les impuretés utilisées ont un rayon R supérieur à celui R_0 de l'ion substitué (Li^+). Or dans ce cas de Mn^{++} , LAJ a montré (à partir de mesures effectuées par R.P.E.) que la lacune était en position de second voisin. D'autre part, quelle que soit l'impureté utilisée (de rayon $R > R_0$), il n'existe qu'un seul pic de thermocourant, dont le maximum se situe à la même température ; il semble donc que quelle que soit l'impureté introduite, il existe un seul et même mécanisme de relaxation. On a donc encore dans ce cas $w_{12} > w_{21}$ même pour des impuretés de rayons supérieurs à R_0 .

4) NaCl dopé par Be^{++} :

De la même façon que pour KCl dopé par Be^{++} , BUCCI (1967) a montré que la majorité des lacunes occupe des positions de premier voisin ; donc $w_{21} > w_{12}$ pour $R_{Be^{++}} < R_{Na^{++}}$, conclusion contraire à celle prévue par DREYFUS dans le cas de NaCl tout particulièrement.

5) Comparaison des résultats obtenus par R.P.E. pour Mn^{++} dans différents cristaux :

Dans le tableau II-1 on indique la position de la majorité des lacunes (p.v. ou s.v.) pour différents cristaux contenant Mn^{++} avec, pour chaque cas, l'indication du rayon R de Mn^{++} par rapport à celui R_0 de l'ion substitué.

Tableau II-1

cristal	R	p.v.	s.v.	auteur
LiF	$> R_0$		X	LAJ
LiCl	$> R_0$	X		WATKINS
NaF	$< R_0$		X	LAJ
NaCl	$< R_0$	X		WATKINS
KCl	$< R_0$		X	WATKINS

On voit que le fait que l'impureté ait un rayon supérieur ou inférieur à R_0 n'est pas déterminant puisque, pour une même impureté et l'ion substitué étant le même, la lacune peut occuper des positions différentes.

II-1-2. LE MODELE DE FRANKLIN :

FRANKLIN (1964) a proposé un modèle selon lequel la lacune peut occuper des positions de premier, second et troisième voisin par rapport à

l'impureté. L'auteur n'a pas explicité, dans le cas général, les différents modes de relaxation et les polarisations correspondantes et a effectué le calcul dans le seul cas de NaCl dopé par Mn^{++} , en utilisant les résultats de HAVEN (1955) et WATKINS (1959) et en adoptant un certain nombre d'hypothèses simplificatrices :

l'échange direct lacune-impureté est négligé

$$w_{ij} = w_{11} \exp \frac{(E_j - E_i)}{k T}$$

E_j et E_i désignent les énergies de liaison d'une lacune située sur la couche j ou i .

$w_{33} = w_{11}/3$ d'après les résultats de HAVEN (1955)

$E_1 = -0,41$ eV ; $E_2 = -0,38$ eV (valeurs obtenues par WATKINS par R.P.E.).

E_3 est déterminé de la façon suivante : FRANKLIN suppose (comme REITZ et GAMMEL (1951) antérieurement), que lorsque l'impureté et la lacune sont suffisamment éloignées, l'énergie de liaison de la lacune peut être obtenue avec une bonne approximation à partir de l'énergie coulombienne de deux charges de signes opposés, distantes de d et prolongées dans un milieu de permittivité $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$; soit, pour l'énergie de liaison d'une lacune située sur la couche n , pour n assez grand :

$$E_n = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r d}$$

d désignant la distance lacune-impureté.

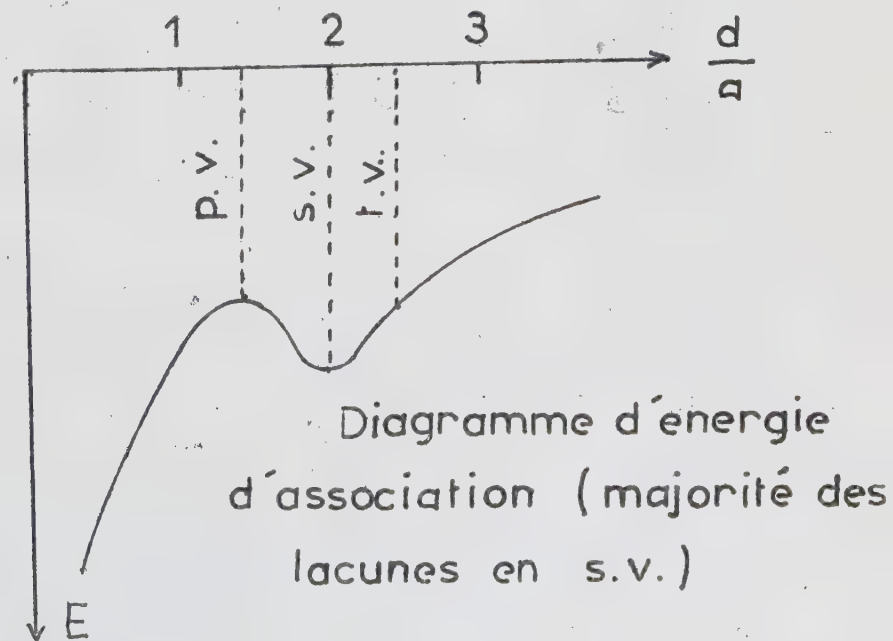
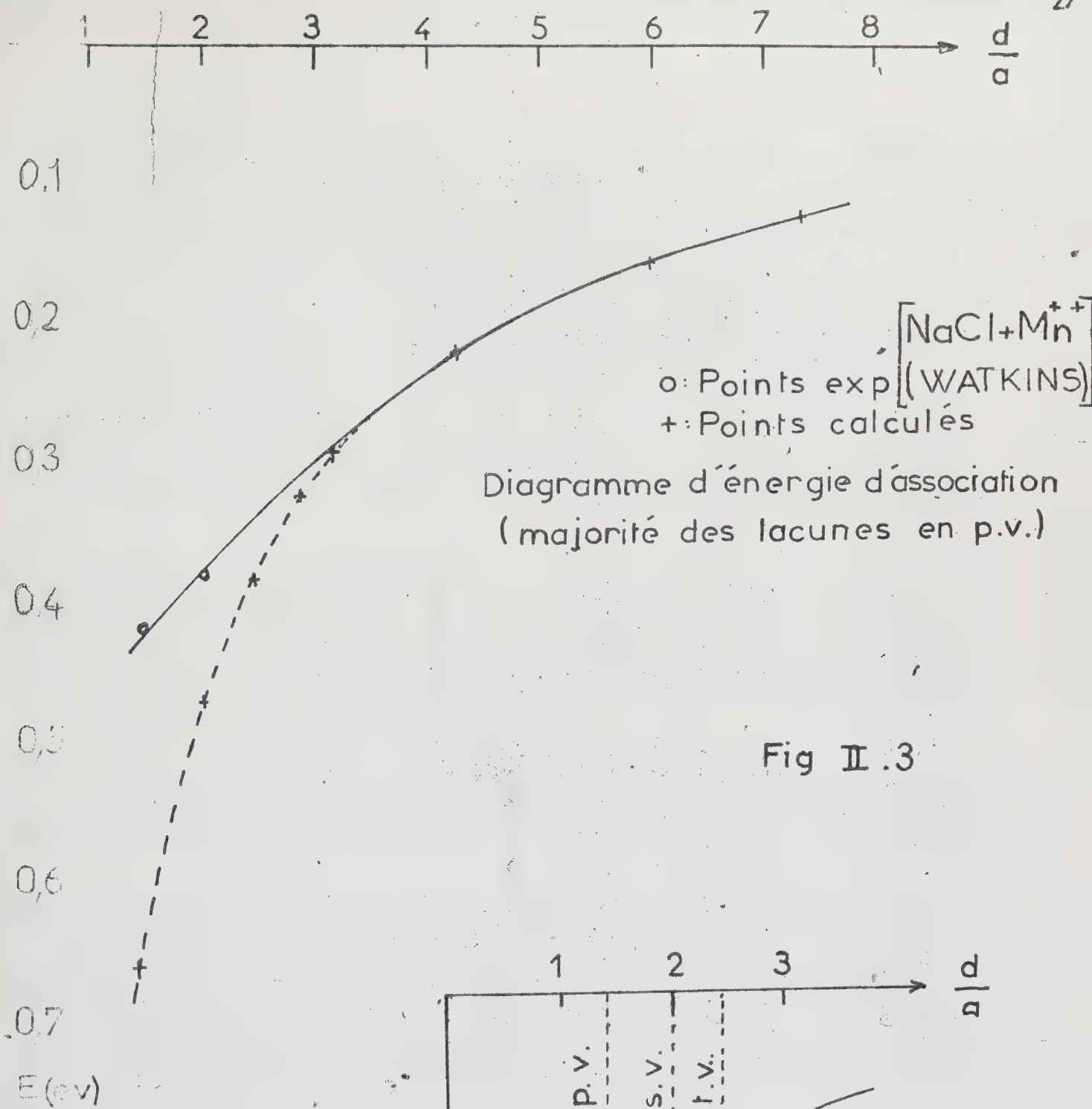
FRANKLIN adopte un lissage de courbe consistant à faire passer une courbe par les points expérimentaux E_1 et E_2 , laquelle rejoint la courbe E_n au niveau de E_3 (5° voisin) ; ceci est illustré sur la figure II-3. La valeur E_3 est tirée de cette courbe.

Compte tenu des hypothèses adoptées, FRANKLIN trouve qu'à -46°C et 227°C la contribution à la polarisation totale du mode de plus basse fréquence est de 96% et que la contribution de la troisième couche à la polarisation totale est de 46% à 227°C et seulement de 10% à -46°C .

La conclusion essentielle est qu'à -46°C (dans le domaine de température utilisé par DREYFUS) les contributions des différents modes de relaxation, en passant du plus lent au plus rapide, sont respectivement de 96%, 2,7%, 1,2% et 0,1%.

FRANKLIN en conclut que le phénomène observé en plus basse fréquence par DREYFUS ne peut être attribué à la contribution de voisins plus éloignés car, d'après ses calculs, le phénomène basse fréquence doit être très largement prépondérant (ce qui n'est pas le cas dans les expériences de DREYFUS). Cette polarisation basse fréquence doit donc être, selon lui attribuée à des phénomènes de relaxation autres que ceux dont il est ici question.

Il faut toutefois remarquer que l'une des hypothèses adoptées par FRANKLIN peut ne pas être convenable. On comprend mal, en effet, pourquoi la relation $w_{11} = w_{ij} w_{ji}$ devrait être satisfaite. Si E désigne la barrière d'énergie qui sépare 2 sites de p.v., et si w est la différence des énergies de liaison



entre premier et second voisin, la barrière de potentiel séparant un site p.v. d'un site s.v. est alors obligatoirement $E + W/2$ et celle séparant les sites dans le saut inverse $E - W/2$. Ces différentes barrières de potentiel ne peuvent certainement pas être reliées d'une façon aussi élémentaire. Il suffit pour s'en convaincre de se reporter aux calculs d'énergie de liaison de BASSANI et FUMI (1954), et CADET - GAUTIER (1967), par exemple, qui montrent bien la complexité et l'importance des forces d'interaction à courte distance ; on peut d'ailleurs rappeler que pour des cristaux tels que LiF et NaF dopés par Mn^{++} , la position la plus stable pour la lacune est celle de second voisin, et que la seule considération des forces d'attraction entre lacune et impureté ne peut rendre compte de ce fait. D'ailleurs, si l'on suppose que la relation $w_{11}^2 = w_{ij} w_{ji}$ est satisfaite et que, d'autre part, la position la plus favorable pour la lacune est celle de premier voisin on obtient nécessairement un domaine de relaxation basse fréquence largement prépondérant ; or ce n'est pas le cas, ni dans les expériences de DREYFUS (1961), ni dans celles de BUCCI (1967), sur NaCl dopé par Be^{++} .

CONCLUSION : Nous venons de voir que le modèle proposé par DREYFUS ne peut avoir la généralité que lui avait attribué son auteur (application à des cristaux tels que KCl, NaF ou LiF) et n'est pas susceptible d'expliquer la totalité des expériences effectuées sur NaCl dopé. D'autre part, DREYFUS fait intervenir, pour interpréter ses résultats l'existence de lacunes distantes de plus de 2 a de l'impureté divalente, sans pour autant en tenir compte dans son calcul des modes de relaxation. Il faut, à ce sujet, remarquer que les expériences faites tant sur LiF que sur NaF par d'autres auteurs ne mettent pas en évidence (à la différence de celles de DREYFUS) l'existence d'un troisième domaine de relaxation, alors qu'on sait par ailleurs (résultats obtenus par R.P.E.) que la majorité des lacunes est en position de second voisin ; or c'est bien dans cette situation qu'il y a une probabilité non négligeable pour que les lacunes occupant une position de troisième voisin aient une influence.

Nous avons vu, d'autre part, que le modèle de FRANKLIN, dans lequel il est effectivement tenu compte de lacunes en position de troisième voisin, conduit à prévoir, en raison des hypothèses adoptées, l'existence d'un phénomène de polarisation basse fréquence prépondérant ; or ce n'est pas le cas dans la quasi-totalité des expériences faites sur NaCl dopé (bien que le calcul ait été effectué dans le seul cas où l'impureté est Mn^{++} , on aboutirait au même résultat, quelle que soit l'impureté, en supposant que la majorité des lacunes est en position de premier voisin).

Compte tenu de toutes ces remarques, nous avons repris des mesures de relaxation diélectrique sur des cristaux de NaCl dopé, calculé les différents modes de relaxation dans le cas général en tenant compte de trois couches d'occupation pour la lacune, puis reconsidéré les modèles de DREYFUS et FRANKLIN à partir des résultats obtenus.

-2. ETUDE DE LA RELAXATION DES COMPLEXES LACUNE-IMPURETE DANS DES CRISTAUX DE NaCl DOPES PAR Ga^{++} , Cd^{++} , Mn^{++} et Mg^{++} .

II-2-1. CONDITIONS EXPERIMENTALES et PROPRIETES des ECHANTILLONS ;

A - Préparation des échantillons :

Les monocristaux de NaCl dopés sont fabriqués en utilisant la méthode

de KYROPOULOS. L'impureté est introduite sous forme du chlorure correspondant. C'est le cas des cristaux dopés par Cd^{++} , Mn^{++} , Mg^{++} et de ceux dopés par Ca^{++} (appelés cristaux du type A dans la suite du texte ; ceux dopés par Ca^{++} (appelés cristaux du groupe B) ont été dopés par diffusion. La quantité d'impuretés C_m présente dans le monocristal est généralement inférieure à celle C_i introduite dans le bain ; d'après les indications de DREYFUS (1961), on se rend compte que le rapport de "rejet" C_i/C_m varie, en particulier avec l'impureté introduite. Il est donc nécessaire, pour connaître la teneur effective en impuretés du cristal dopé, de faire analyser les cristaux et d'étudier leur conductivité dans la zone extrinsèque, le produit σT étant proportionnel aux nombres de lacunes induites. La teneur en impuretés des cristaux utilisés a été déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique ; la précision est de 10% environ. (Les variations de concentrations déduites des mesures de conductivité concordent avec celles obtenues par les mesures de spectrophotométrie d'absorption atomique). A partir des résultats d'analyses, on se rend compte par exemple, que pour Mn^{++} et Mg^{++} , le rapport de rejet est important : pour des concentrations introduites de 500 et 200 ppm, les concentrations effectives sont de 75 et 6,5 ppm respectivement.

Les échantillons utilisés ont des dimensions de l'ordre de $15 \times 15 \times 1 \text{ mm}$. Les faces du cristal sont peintes à l'aide d'une laque à l'argent afin d'assurer un bon contact entre celui-ci et les armatures du condensateur de mesure. Nous avons abandonné toute autre méthode de dépôt (graphite colloïdal ou métallisation sous vide), car dans la plupart des cas, on constatait l'apparition, lors de la mesure, d'un courant supplémentaire probablement dû à la relaxation d'une charge d'espace.

Avant toute mesure les échantillons sont préalablement chauffés à des températures supérieures à 400°C pendant quelques heures, puis trempés à la température de l'azote liquide ; il sont ensuite conservés à des températures inférieures à 0°C .

COOK et DRYDEN (1962) ont signalé qu'il était nécessaire d'effectuer ces traitements thermiques pour redistribuer les impuretés sous forme de dipôles isolés à l'intérieur du cristal ; ceux-ci ont en effet tendance, lors d'un recuit, à former des agrégats le plus souvent non polaires, ce qui se traduit par une diminution au cours du temps des pertes diélectriques dues aux dipôles lacune-impureté. Cette vitesse de disparition des dipôles est d'autant plus lente que la température de recuit (après chauffage suivi de trempe) est plus basse, et que la concentration en impuretés est plus faible. Il faut remarquer d'ailleurs que ce comportement n'est pas spécifique des cristaux de NaCl dopés (cas de LiF dopé étudié par LAJ (1969), par exemple).

B - Obtention du courant de dépolarisation

Les échantillons sont généralement polarisés à des températures T_p voisines de 220°K , par des champs de l'ordre de 10 kV/cm et pendant 5 minutes environ.

L'échantillon est alors rapidement porté à une température $T_0 \ll T_p$ (généralement celle de l'azote liquide). Pendant la remontée en température, on enregistre simultanément le courant de dépolarisation et la température de l'échantillon. La pression du gaz inerte à l'intérieur de l'enceinte de mesure est

réglée de telle manière que la remontée ne soit pas trop rapide, ce qui aurait l'inconvénient de faire apparaître un gradient de température à l'intérieur de l'échantillon. Nous avons vérifié que des vitesses de remontée de l'ordre de $0,1^\circ \text{K.s}^{-1}$ permettaient d'effectuer des mesures correctes. (On vérifie qu'à partir des enregistrements obtenus pour des vitesses de remontée de la température différentes, les caractéristiques du pic de relaxation, sont bien les mêmes). Les courants mesurés (amplitude des pics) varient suivant les cristaux et les tensions de polarisation utilisés, entre 10^{-13}A et 5.10^{-12}A .

Nous avons utilisé un électromètre Cary 401 à condensateur vibrant dont la résolution est de 10^{-17}A et dont la constante de temps est d'une seconde dans le cas le plus défavorable (résistance de mesure : 10^{12}ohms).

II-2-2. RESULTATS EXPERIMENTAUX :

A - Résultats obtenus pour NaCl dopé par Ca^{++}

a) Cristaux du groupe A (*)

Nous avons utilisé des concentrations en impuretés comprises entre $2,5 \times 10^{-5}$ et $1,8 \times 10^{-3}$. Quelle que soit la concentration, le pic se situe toujours à la même température ($T_M = 220^\circ \text{K} \pm 1^\circ \text{K}$). Il faut cependant remarquer que, sauf pour les cristaux les plus faiblement dopés, l'amplitude du phénomène observé diminue sensiblement au cours du temps ; la diminution est d'autant plus rapide que la température, à laquelle est conservé le cristal entre chaque expérience, est plus élevée.

D'autre part les grandeurs caractérisant le phénomène de relaxation considéré (Energie d'activation, facteur de fréquence $1/\tau_0$, polarisation) varient avec la concentration des impuretés introduites.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II-2.

Tableau II-2.

concentration	E (eV)	τ_0 (s)
$1,8 \times 10^{-3}$	0,54	$3,2 \times 10^{-11}$
$2,8 \times 10^{-4}$	0,60	$1,6 \times 10^{-12}$
$3,8 \times 10^{-4}$	0,64	$5,5 \times 10^{-13}$
$7,5 \times 10^{-5}$	0,68	2×10^{-14}
$1,5 \times 10^{-5}$	0,695	$8,6 \times 10^{-15}$

(*) Ces cristaux nous ont été fournis par Monsieur le Professeur K. KORTH - Physikalisches Laboratorium - Herstellung synthetischer Einkristalle Kristalloptik, Scintillatorkristalle - KIEL (Allemagne).

On voit qu'à la fois l'énergie d'activation et le facteur τ_0 varient dans des proportions notables lorsque la concentration en impuretés varie. La figure II-4 montre la variation de E avec la concentration. On voit que E semble tendre vers une limite lorsque la concentration diminue.

On a tracé aussi sur la figure II-4 la courbe $\text{Log } C_{\text{mes}} = f(\text{Log } C)$. On a déterminé C_{mes} de la façon suivante :

Si l'on suppose que la lacune est associée à l'impureté en position de premier voisin, on a un dipôle de moment $\mu \approx e a \sqrt{2}$ (a : demi-pas du réseau) et, à une température T_p , sous l'action d'un champ E_p , la polarisation acquise par l'échantillon est :

$$P_0 \propto \frac{N_i \mu^2 E_p}{3 k T_p}$$

d'où N_i , nombre de dipôles par unité de volume.

En adoptant ces hypothèses, on trouve que pour $C = 1,5 \times 10^{-5}$ on a $C_{\text{mes}} = 1,35 \times 10^{-5}$. Il faut remarquer que pour les faibles concentrations ($1,5$ et $7,5 \times 10^{-5}$) le rapport entre les polarisations par unité de volume est très sensiblement égal au rapport des concentrations.

Il semble donc que pour les faibles concentrations, E et τ_0 variant peu, P_0 étant proportionnel à la concentration en impuretés, les caractéristiques du dipôle considéré ne varient pas sensiblement.

Par contre, lorsque la concentration en impuretés introduites augmente notablement, il semble que le nombre de lacunes associées à des impuretés divalentes tende vers une limite : simultanément les valeurs de E et τ_0 varient considérablement.

Les valeurs d'énergie que nous donnons aux faibles concentrations sont compatibles avec celle obtenue par DREYFUS (1961) ($0,70 \pm 0,01$ eV) pour une concentration utilisée de $1,5 \times 10^{-5}$ et celle trouvée par BUCCI (1966) ($0,67 \text{ eV} \pm 0,03 \text{ eV}$) pour une concentration de 5×10^{-5} .

b) Cristaux du groupe B (*)

La concentration utilisée dans ce cas est de 6×10^{-4} . Si l'on retrouve bien un pic de thermocourant, dont le maximum se situe à 220°K , il existe un second pic à plus basse température (fig. II-5), lorsque l'échantillon n'a pas été recuit, (à haute température). Ce pic n'existe plus après recuit, mais réapparaît au cours du temps, alors que simultanément l'amplitude du pic situé à 220°K diminue. On vérifie qu'il s'agit bien d'un processus réversible. Les énergies d'activation relatives aux phénomènes de relaxation haute et basse température sont respectivement de $0,56$ eV et $0,33$ eV.

c) Discussion des résultats :

Les phénomènes de relaxation observés pour les cristaux fortement

(*) Ces cristaux nous ont été aimablement fournis par Monsieur Le Professeur CHAPELLE. Directeur du Laboratoire de Physique Cristalline - Orsay

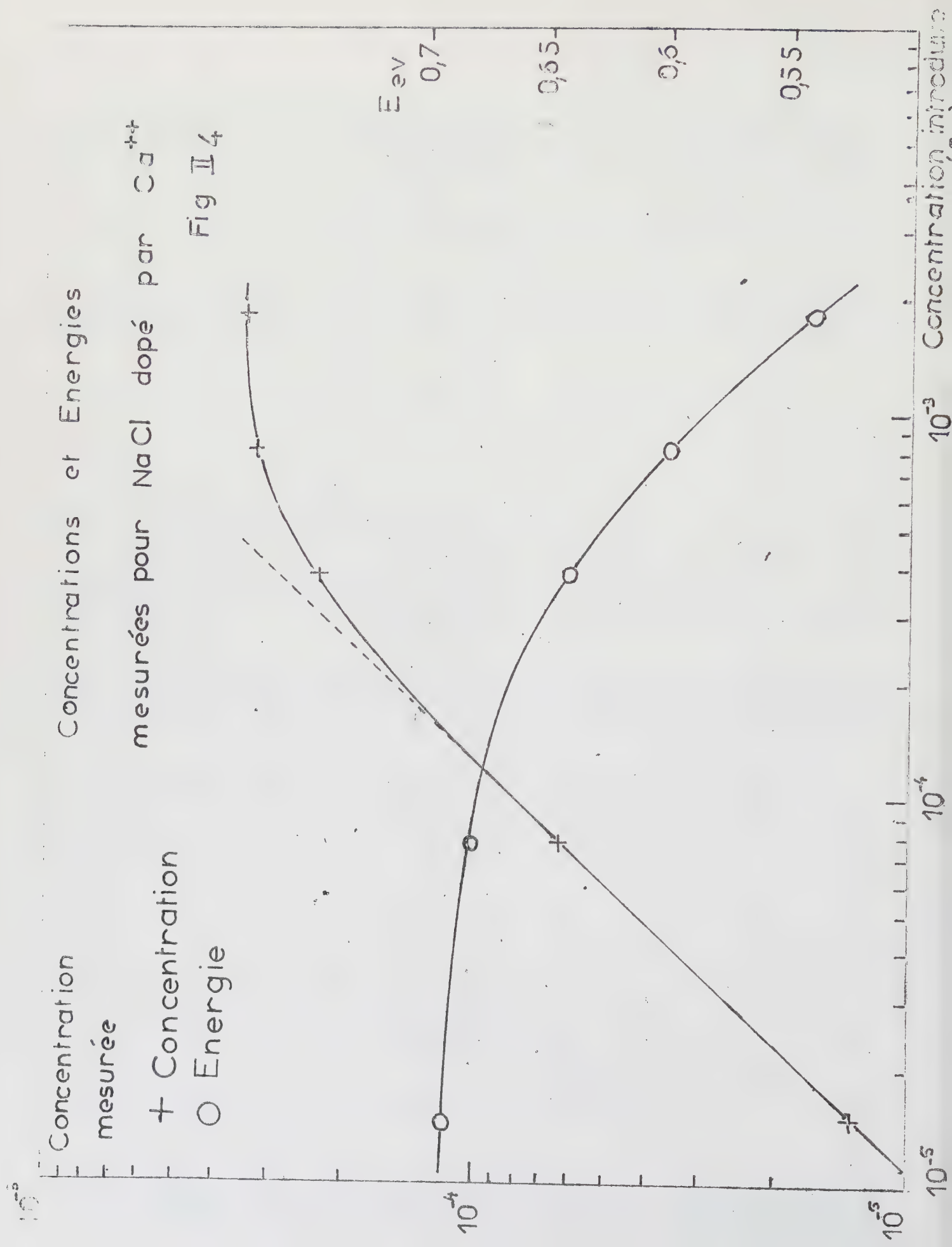
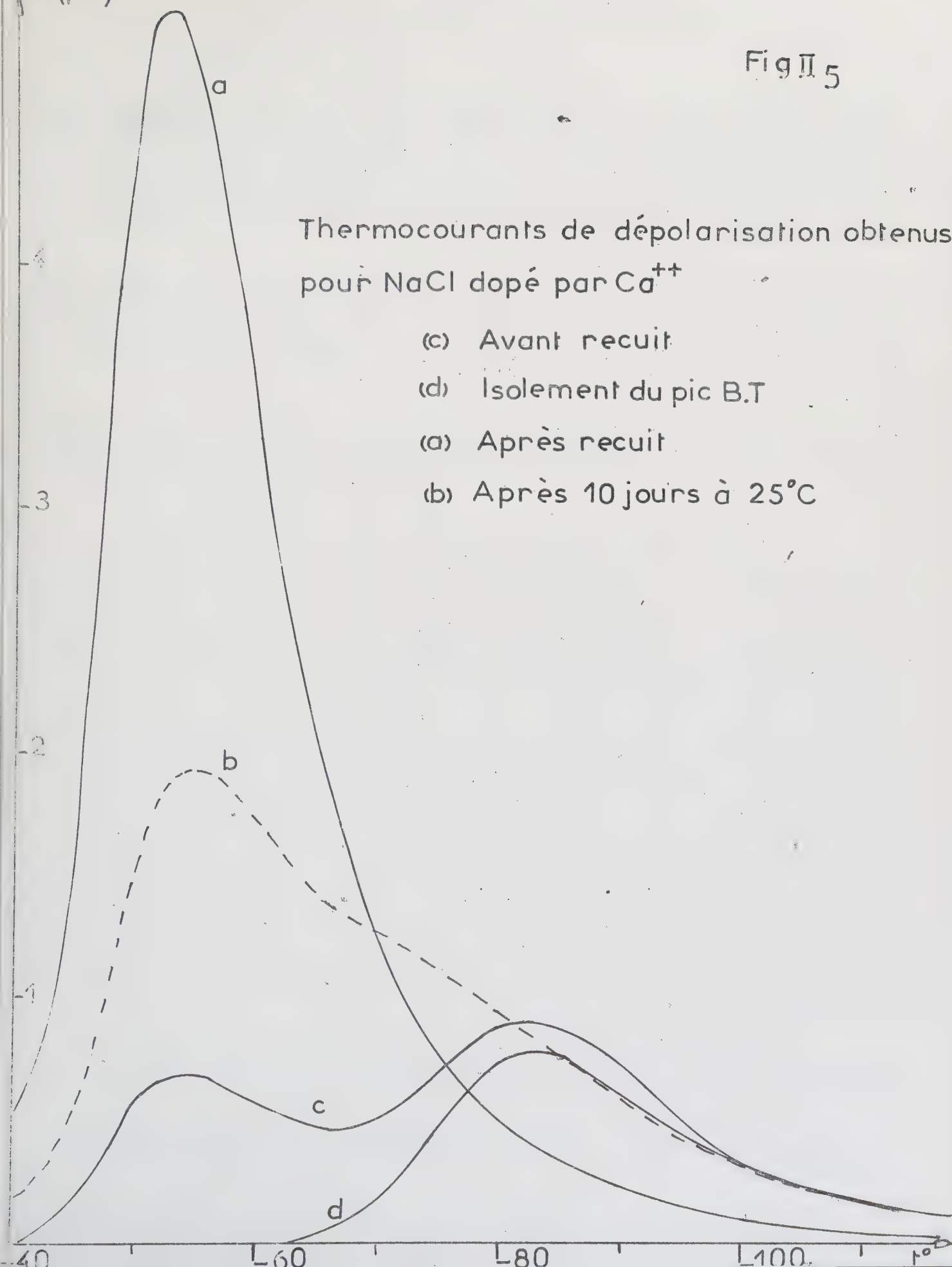


Fig II 5

Thermocourants de dépolarisation obtenus pour NaCl dopé par Ca^{++}

- (c) Avant recuit
- (d) Isolement du pic B.T
- (a) Après recuit
- (b) Après 10 jours à 25°C



dopés ne peuvent être totalement expliqués à partir de la seule existence de dipôles constitués par une impureté divalente et la lacune qui lui est associée. Nous avons vu qu'il peut exister dans les cristaux ioniques dopés un phénomène de "disparition" des dipôles ; celui-ci peut toutefois avoir plusieurs origines : un regroupement de ceux-ci sous forme de trimères fermés comme l'expliquent COOK et DRYDEN (1962), ou une neutralisation des ions divalents par des ions OH^- comme le montre LAJ (1969).

Cette "disparition" des dipôles est particulièrement importante dans le cas des cristaux fortement dopés que nous avons étudiés et peut même être accompagnée, comme nous l'avons vu, par l'apparition d'un phénomène de relaxation supplémentaire ; on peut alors se demander si les hypothèses que nous avons adoptées dans notre introduction pour la détermination de modes de relaxation sont vérifiées dans ce cas.

C'est pourquoi nous n'avons retenu, pour la suite de ce travail, que les résultats relatifs aux cristaux faiblement dopés, le dipôle considéré paraissant alors être bien défini (faible variation des grandeurs caractérisant la relaxation).

B - Résultats obtenus pour NaCl dopé par Cd^{++} , Mn^{++} , Mg^{++} :

Nous avons regroupé sur les figures II-6 et II-7, les enregistrements obtenus pour les quatre impuretés (Ca^{++} , Cd^{++} , Mn^{++} , Mg^{++}).

En ce qui concerne l'impureté Ca^{++} , nous avons reporté la courbe correspondant à la concentration la plus faible ($c = 1,5 \times 10^{-5}$). Pour les autres impuretés, les concentrations utilisées sont $3,5 \times 10^{-4}$ pour Cd^{++} , $7,5 \times 10^{-5}$ pour Mn^{++} et 7×10^{-6} pour Mg^{++} .

Comme nous l'avons fait dans le cas du Ca^{++} , on a calculé pour les autres impuretés les concentrations de dipôles à partir des courants de dépolarisation obtenus. Les concentrations de dipôles C_{mes} ainsi déterminées représentent, suivant l'impureté 50 à 90% de la concentration dosée C_m . Si l'écart peut paraître important, il faut toutefois remarquer que la détermination de C_{mes} ne peut être très précise. On suppose en effet l'existence d'un dipôle idéal de moment électrique $\mu = e a \sqrt{2}$, et de ce fait on néglige les distorsions locales du réseau autour de l'impureté. Celles-ci peuvent être particulièrement importantes lorsque la taille de l'impureté est petite devant celle de l'ion substitué. D'autre part il faut noter que la détermination du nombre de dipôles se fait à partir de la polarisation de l'échantillon, qui varie comme μ^2 . On peut donc considérer qu'aux faibles concentrations on peut tremper la majorité des impuretés sous forme de dipôles isolés dans le cristal. Notons que LAJ (1969) est conduit à formuler des remarques semblables.

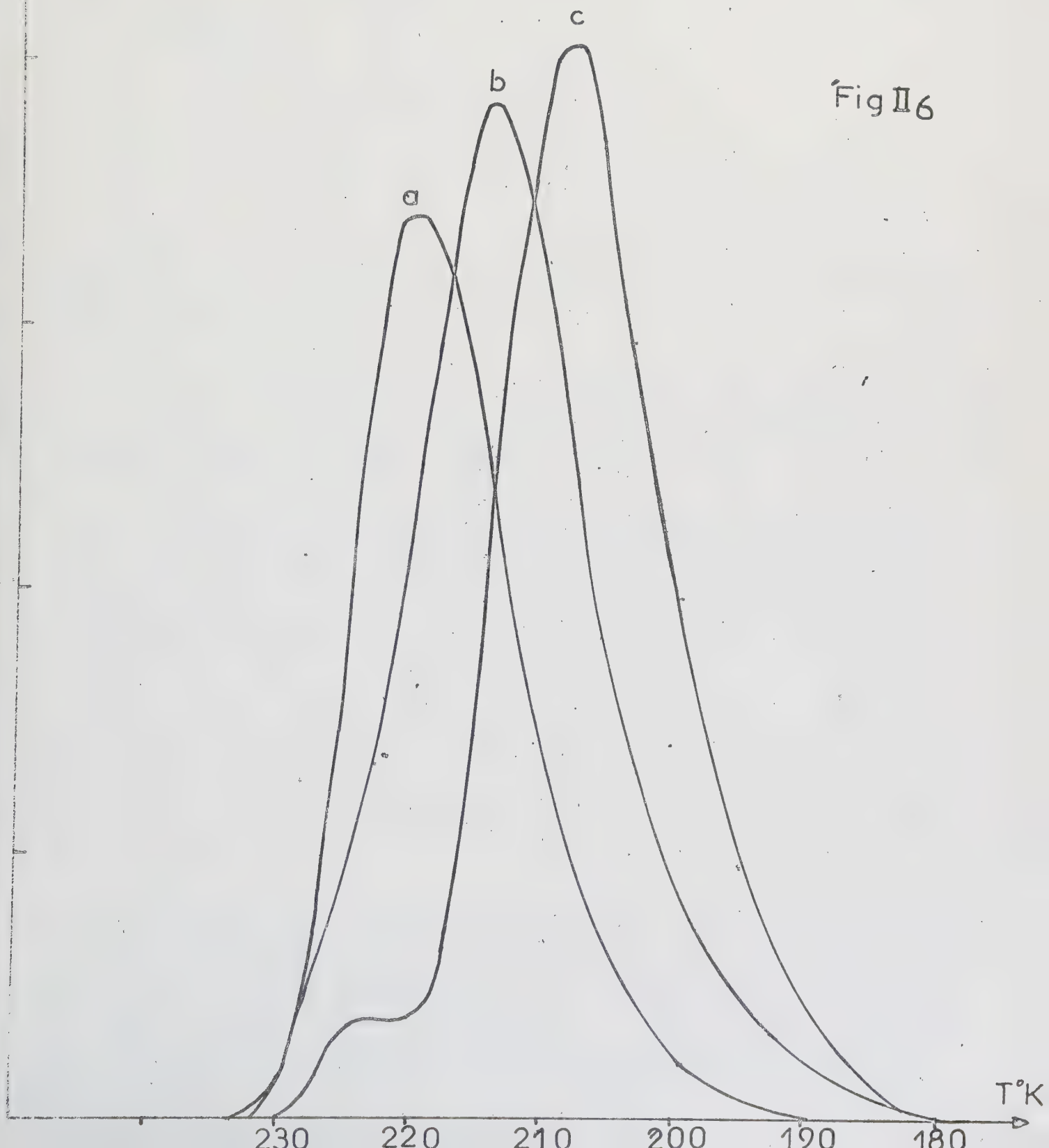
Sauf pour Ca^{++} où il n'existe qu'un seul pic, l'enregistrement du thermocourant présente deux pics, presque dissociés dans le cas de Cd^{++} et Mg^{++} , fortement imbriqués dans le cas de Mn^{++} .

Le pic prépondérant (pic B T) est isolé en polarisant l'échantillon à des températures inférieures à celles correspondant au maximum de courant (exemple fig. II-7).

Pour les différentes impuretés les caractéristiques du pic principal sont présentées dans le tableau II-3.

Thermocourants de Dépolarisation

I (unités arbitraires)

a : NaCl + Ca⁺⁺b : NaCl + Mn⁺⁺c : NaCl + Mg⁺⁺Fig II₆

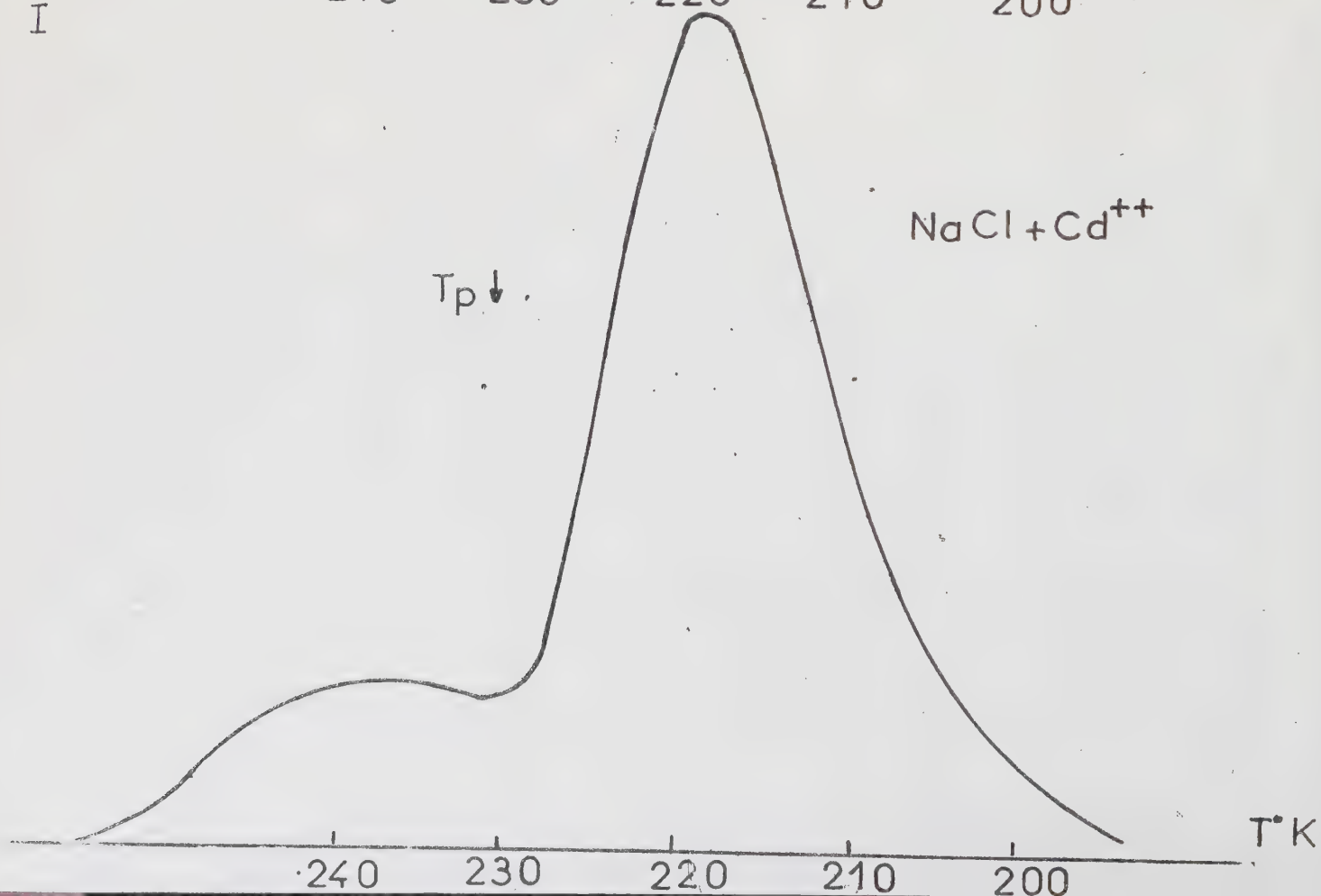
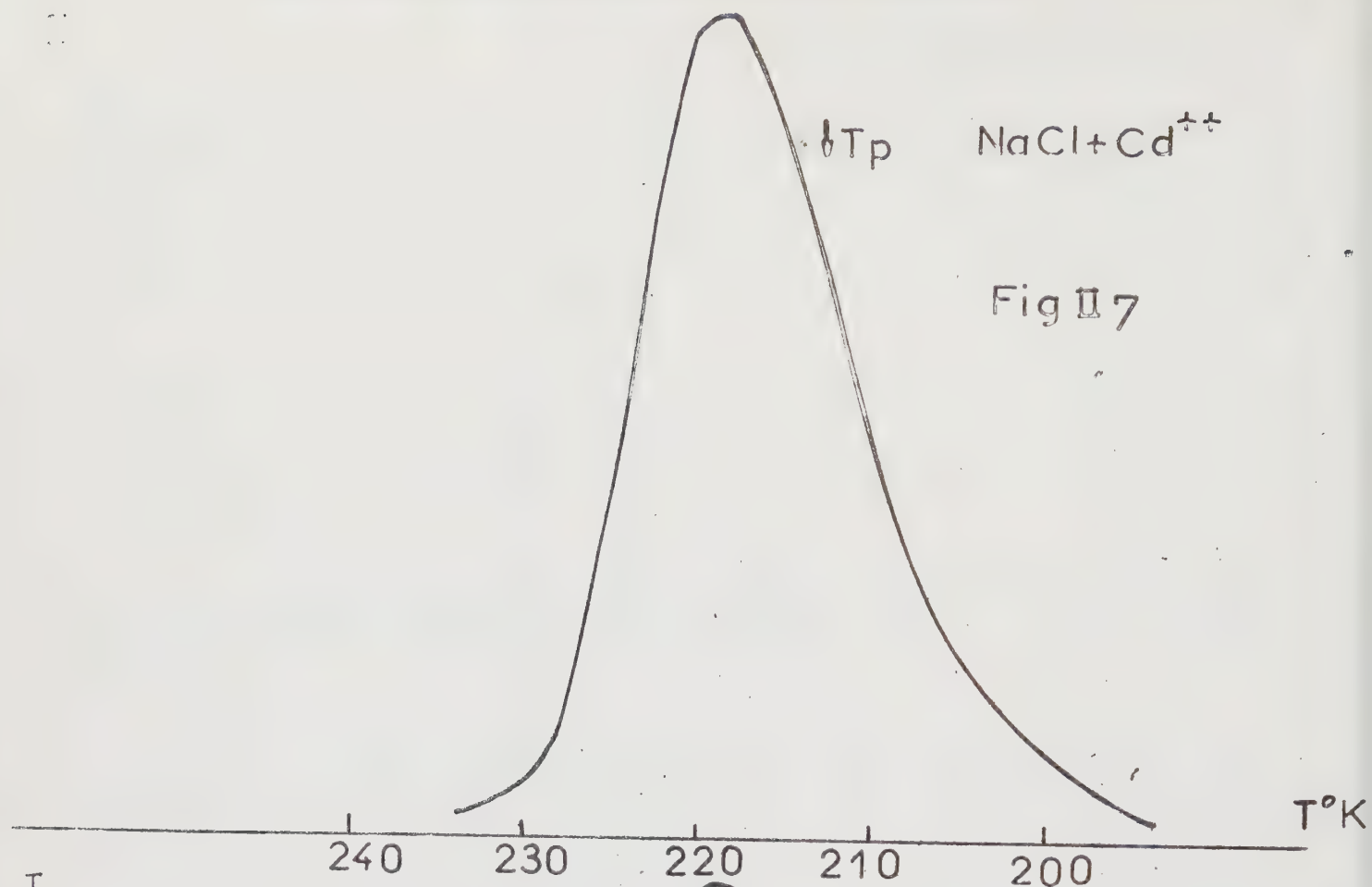


Tableau II-3

Impuretés	E (e V)	$1/\tau_0 (s^{-1})$	concentration	Rayon Å (Pauling)
Ca ⁺⁺	0,695	$1,2 \times 10^{14}$	$1,5 \times 10^{-5}$	0,99
Cd ⁺⁺	0,65	$1,5 \times 10^{13}$	$3,5 \times 10^{-4}$	0,97
Mn ⁺⁺	0,67	$1,1 \times 10^{14}$	$7,5 \times 10^{-5}$	0,80
Mg ⁺⁺	0,63	$3,4 \times 10^{13}$	7×10^{-6}	0,65

Les pics obtenus pour une même impureté sont trop dissemblables pour qu'on puisse analyser le pic le plus petit avec une précision satisfaisante. Le pic le plus petit n'est pas à temps de relaxation unique. On peut, par contre, affirmer que le pic principal est à temps de relaxation unique et a les caractéristiques indiquées sur le tableau II-3.

C - Comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par DREYFUS

Quelle que soit l'impureté utilisée nous ne mettons en évidence que deux pics de relaxation. Si l'on essaie de les identifier on est amené à faire les remarques suivantes :

- les valeurs des énergies d'activation trouvées pour le pic principal concordent avec celles trouvées par DREYFUS pour le phénomène de polarisation caractérisable par le temps de relaxation τ_R : de ce fait, c'est le phénomène de polarisation de faible amplitude, caractérisable par le temps de relaxation τ_{TR} qu'à la différence de DREYFUS, nous ne mettons pas en évidence. (un tel phénomène correspondrait en effet à un pic situé à une température inférieure à celle du pic prépondérant).

On peut alors formuler plusieurs hypothèses :

- la faible polarisation relative au temps τ_{TR} mise en évidence par DREYFUS est réellement attribuable à la relaxation de "dipôles" lacune-impureté, la lacune étant en position de premier ou second voisin. Il faudrait admettre alors que notre méthode de mesure n'est pas suffisamment sensible, ou ne permet pas une séparation suffisante des phénomènes de polarisation. Or, nous avons vu que ce pouvait être difficilement le cas ; toutefois nous n'écarterons pas absolument cette hypothèse.

- cette polarisation n'est pas spécifique de la relaxation de "dipôles" "lacune-impureté", présente un caractère accidentel, (de même que sur certains cristaux de NaCl dopés par Ca⁺⁺) et doit être attribuée à un autre phénomène. Il faut signaler à ce sujet que nous avons mis en évidence, sur des cristaux de NaCl dopés par Zn⁺⁺ et Ni⁺⁺, un phénomène de relaxation analogue, qui disparaît lorsque le cristal est recuit à haute température ; c'est en partie pour cette raison, que nous n'avons pas cru devoir donner ici les résultats correspondants. Dans ce cas ce sont les temps de relaxation τ_R et τ_L qui doivent être retenus et nos résultats expérimentaux sont alors compatibles avec ceux obtenus par DREYFUS.

Il est important de valider, avant toute chose, l'une ou l'autre de ces hypothèses ; un exemple simple fera comprendre pourquoi. Prenons le cas de NaCl dopé par Mg^{++} . Compte tenu du choix fait par DREYFUS des temps de relaxation attribuables à des "dipôles" lacune-impureté, les lacunes étant sur une première ou deuxième couche, les lacunes associées à Mg^{++} sont en majorité en position de second voisin. Si nous nous référons, par contre, à nos résultats expérimentaux, nous arrivons à la conclusion opposée (le fait que le pic BT soit plus grand que le pic H. T. entraînant nécessairement que la position de premier voisin est plus favorable pour la lacune).

Un des moyens de résoudre la question est de faire intervenir une troisième couche d'occupation pour la lacune et de voir si le (ou les) domaine(s) de relaxation supplémentaire(s) va se retrouver en haute ou basse fréquence.

II-2-3. IDENTIFICATION DES PHENOMENES DE RELAXATION

A - DETERMINATION DES MODES DE RELAXATION

Le calcul sera fait en tenant compte de trois couches d'occupation pour la lacune ; il faudra donc considérer 42 sites qui se répartissent ainsi :

12 dans la position de premier voisin, 6 dans la position de second voisin et 24 dans celle de troisième voisin.

Dans une représentation, par rapport à un système d'axes Ox, y, z (l'origine étant l'impureté), les sites équivalents se répartissent de la façon suivante : (fig. II-8)

Plan $z = 2a$: 1 site noté 1 ; distance par rapport à l'impureté : $2a$
 4 sites notés 2 ; distance par rapport à l'impureté : $a\sqrt{6}$
 Plan $z = a$: 4 sites notés 3 ; distance par rapport à l'impureté : $a\sqrt{2}$
 8 sites notés 4 ; distance par rapport à l'impureté : $a\sqrt{6}$
 Plan $z = 0$: 4 sites notés 5 ; distance par rapport à l'impureté : $a\sqrt{2}$
 4 sites notés 6 ; distance par rapport à l'impureté : $2a$
 Plan $z = -a$: 4 sites notés 8 ; distance par rapport à l'impureté : $a\sqrt{2}$
 8 sites notés 7 ; distance par rapport à l'impureté : $a\sqrt{6}$
 Plan $z = -2a$: 1 site noté 10 ; distance par rapport à l'impureté : $2a$
 4 sites notés 9 ; distance par rapport à l'impureté : $a\sqrt{6}$

Soit donc à établir le bilan des populations de 10 sites notés de 1 à 10, si l'on considère que le champ électrique est appliqué suivant $\vec{Oz}$. La figure II-8 représente, plan par plan, les sites qu'il faut considérer pour faire aisément le bilan. La configuration des sites dans les plans $z = -a$ et $z = -2a$, se déduit respectivement de celle dans des plans $z = a$ et $z = 2a$, en remplaçant les sites notés de 1 à 4 par des sites notés de 10 à 7 respectivement.

Compte tenu de la symétrie imposée par le champ. ($\vec{E}$ suivant $\vec{Oz}$), on a les relations suivantes :

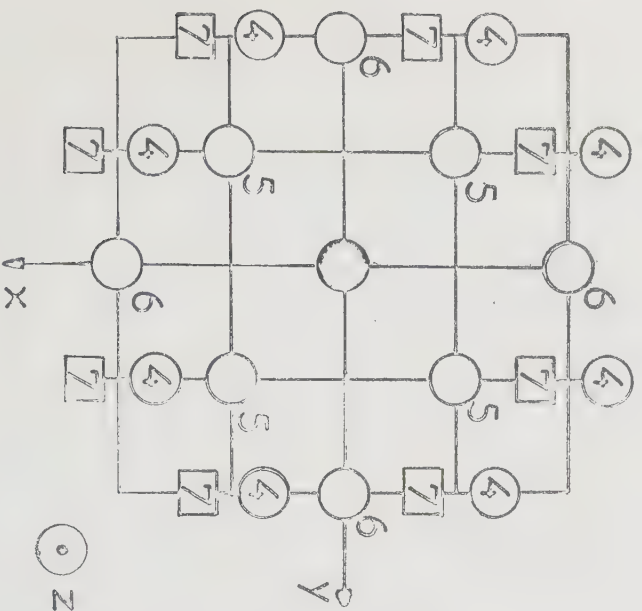
$$\frac{dN_5}{dt} = \frac{dN_6}{dt} = 0$$

$$\frac{d(N_1 + N_{10})}{dt} = \frac{d(N_2 + N_9)}{dt} = \frac{d(N_3 + N_8)}{dt} = \frac{d(N_4 + N_7)}{dt} = 0$$

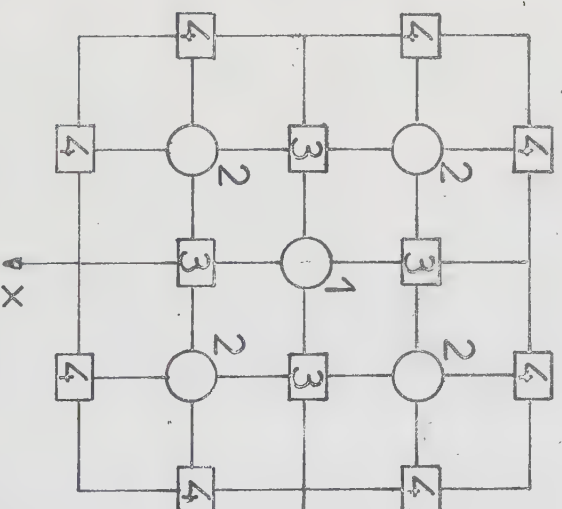
LEGENDE

Fig II 8

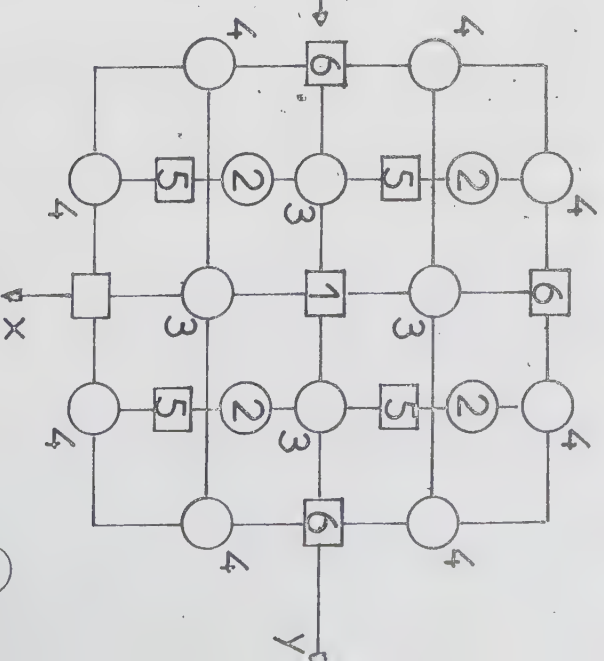
- : Impureté divalente.
- : Site placé dans le plan indiqué en tête de chaque figure.
- [N] : Site placé dans un plan de cote $z=a$, z étant le plan indiqué en tête de chaque figure et de mêmes coordonnées x, y , que celles indiquées sur la figure.
- (N) : Site placé dans un plan de cote $z+a$, z étant le plan indiqué en tête de chaque figure et de mêmes coordonnées x, y que celles indiquées sur la figure.



Plan $z = 0$



Plan $z = 2a$



Plan $z = a$

et le système à résoudre se réduit à :

$$\frac{d}{dt} \begin{vmatrix} N_1 - N_{10} \\ N_2 - N_9 \\ N_3 - N_8 \\ N_4 - N_7 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} N_1 - N_{10} \\ N_2 - N_9 \\ N_3 - N_8 \\ N_4 - N_7 \end{vmatrix}$$

avec : $\begin{vmatrix} A \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -4w_{21} & 0 & 4w_{12} & 0 \\ 0 & -2(w_{31} + w_{33}) & 2w_{13} & 2w_{33} \\ w_{21} & 2w_{31} & -2(w_0 + w_{12} + w_{13}) & 0 \\ 0 & w_{33} & 0 & -(w_{32} + w_{31} + w_{33}) \end{vmatrix}$

On peut montrer que l'équation $D[(A - \lambda I)] = 0$ admet toujours quatre racines réelles et négatives.

Il existe donc bien quatre temps de relaxation quelles que soient les valeurs des w_{ij} . Il n'est pas possible toutefois de les expliciter dans le cas général. La résolution ne pourra être effectuée que dans deux cas :

- on donne aux w_{ij} des valeurs numériques et on peut extraire les racines
- on accepte un certain nombre de simplifications, effectuées à partir d'hypothèse physiques, permettant d'expliciter même littéralement les valeurs approchées des temps de relaxation. C'est cette seconde méthode que nous adopterons par la suite.

Si l'on supprime dans la matrice les termes faisant intervenir les troisièmes (t.v.), on retrouve bien les deux modes de relaxation obtenus par DREYFUS (1961) qui n'a considéré l'existence que des premiers et seconds voisins.

On ne retrouve pas exactement la matrice donnée par FRANKLIN (1964) pour la raison suivante : il ne peut y avoir, comme le suppose implicitement l'auteur, d'échanges supplémentaires dans un plan perpendiculaire au champ appliqué, même entre sites non énergétiquement équivalents.

B - MODIFICATION DU MODELE PROPOSE PAR FRANKLIN

Afin de préciser les hypothèses que nous adopterons, comparativement à celles adoptées par FRANKLIN, nous nous référerons, à la figure II-9 sur laquelle sont indiquées le diagramme d'énergie adopté par FRANKLIN et les grandeurs respectives des fréquences de sauts qui en résultent.

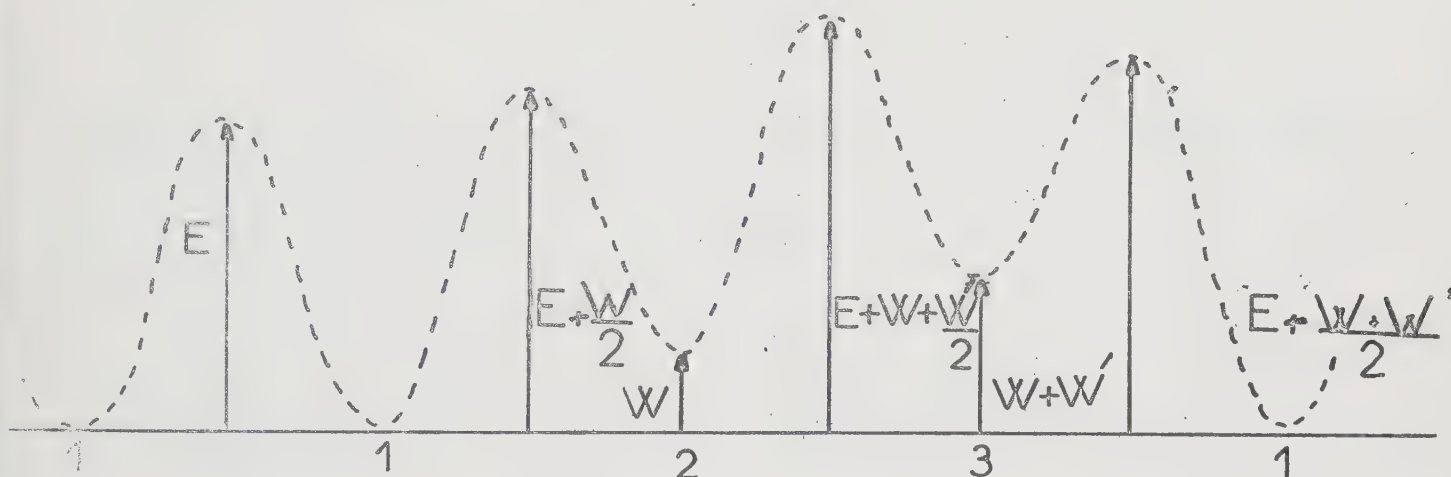
Nous choisissons le cas où la position la plus stable pour la lacune est celle de premier voisin, ce qui conduit à considérer, comme FRANKLIN W et $W' > 0$.

Nous ne relierons pas a priori et d'une façon stricte la valeur de la

E

1: p.v.
2: s.v.
3: t.v.

Diagramme d'énergie potentielle
(d'après FRANKLIN 1964)



Fréquences de saut	W_{11}	W_{12}	W_{21}	W_{23}	W_{32}	W_{43}	W_{54}
Barrières	E	$E + \frac{W}{2}$	$E - \frac{W}{2}$	$E + \frac{W'}{2}$	$E - \frac{W'}{2}$	$E + \frac{W+W'}{2}$	$E - \frac{W+W'}{2}$

$$W_{34} > W_{24}, W_{32} > W_{41}, W_{23} > W_{12}, W_{13}$$

Fig II 9

barrière d'énergie entre premiers voisins à celles qui séparent des voisins d'ordre supérieur.

On sait d'après l'étude de la conductivité de NaCl effectuée par DREYFUS et NOVICK (1962), que la barrière de potentiel qui s'oppose à la migration d'une lacune libre est sensiblement égale à 0,8 eV. Si l'on appelle :

$$w_{n, n+1} = A \exp - \frac{E_{n, n+1}}{k T}$$

la fréquence de saut du site n vers le site $(n+1)$ ($E_{n,n+1}$ désignant la barrière d'énergie correspondante) 0,8 eV représente la valeur vers laquelle doit tendre $E_{n,n+1}$ pour n assez grand. Cette hypothèse n'est pas contraire à celle retenue par FRANKLIN ; d'autre part, les mesures, par relaxation diélectrique, d'énergies relatives à la migration d'une lacune au voisinage de l'impureté, donnent des valeurs systématiquement inférieures d'au moins 0,1 eV par rapport à l'énergie de migration d'une lacune libre.

a) On est donc conduit à considérer :

$$\begin{aligned} w_{12} &> w_{23} \text{ (éloignement de la lacune)} \\ w_{32} &< w_{21} \text{ (rapprochement de la lacune)} \end{aligned}$$

b) On a, bien entendu, d'autre part :

$$w_{23} < w_{32} ; w_{12} < w_{21} ; w_{13} < w_{31} \text{ (rapport entre une fréquence de saut et celle du saut inverse).}$$

c) Il y a enfin une troisième série d'inégalités :

$$\begin{aligned} w_{13} &< w_{12} \\ w_{33} &< w_{32} < w_{31} \text{ avec } w_{33} \ll w_{31} \end{aligned}$$

Il est en effet raisonnable de penser que la barrière s'opposant à l'échange (3ème voisin - 3ème voisin) est nettement inférieure à celle qui s'oppose au retour direct d'un site de 3ème voisin vers un premier voisin.

d) Il est difficile de préciser a priori les grandeurs respectives de

$$w_{13} \text{ et } w_{23}$$

$$w_{21} \text{ et } w_{31}$$

Tout au plus peut-on dire que ces fréquences de saut seront voisines deux à deux.

e) Il est impossible de présenter une seule suite d'inégalités permettant de situer toutes les fréquences de saut les unes par rapport aux autres.

On peut seulement dire que $w_{23} < w_{12}$, $w_{32} < w_{21}$

f) Nous supposons que w_0 peut prendre des valeurs différentes suivant l'impureté utilisée, mais qu'on aura toujours :

$$w_0 \gg w_{31}, w_{32}, w_{21}$$

Cette dernière hypothèse sera justifiée par la suite.

C - CALCUL DES TEMPS DE RELAXATION

En utilisant la matrice du paragraphe II-2-3-A et en tenant compte des hypothèses formulées ci-dessus (paragraphe II-2-3-B) on trouve quatre fréquences de relaxation :

$$\lambda_1 \simeq 2 w_0 ; \lambda_2 \simeq 4 w_{21} ; \lambda_3 \simeq 2 w_{31} ; \lambda_4 \simeq (w_{31} + w_{32})$$

w_0 étant très supérieur aux autres w_{ij} (ce que nous justifierons ultérieurement comme déjà dit) λ_1 sera donc la fréquence de relaxation la plus grande ; par contre on voit très bien que λ_2 , λ_3 et λ_4 ne peuvent être que voisins.

On a vérifié que le fait de négliger w_{33} ne pouvait modifier d'une façon significative les valeurs de λ_3 et λ_4 .

Dans ces conditions, le phénomène de relaxation global se décompose en : relaxation des premiers, seconds et troisièmes voisins. On voit, d'autre part, que seul le phénomène de relaxation relatif aux premiers voisins a des chances d'être bien dissocié des autres, s'il correspond au phénomène situé en plus haute fréquence.

D'autre part, la conclusion de FRANKLIN suivant laquelle la contribution des troisièmes voisins ne peut donner lieu à une contribution basse fréquence, peut être dans certains cas erronée.

D - CALCUL DES POLARISATIONS

Les populations instantanées des différents sites s'écrivent :

$$N_{1,10} = n_0 \pm \sum_i n_i e^{-\lambda_i t} ; N_{2,9} = m_0 \pm \sum_i m_i e^{-\lambda_i t} (i = 1, \dots, 4)$$

$$N_{3,8} = p_0 \pm \sum_i p_i e^{-\lambda_i t} ; N_{4,7} = q_0 \pm \sum_i q_i e^{-\lambda_i t} (i = 1, \dots, 4)$$

Les valeurs des populations à l'équilibre sont :

$$n_0 = p_0 \frac{w_{12}}{w_{21}} ; m_0 = q_0 = p_0 \frac{w_{13}}{w_{31}}$$

Si N_i désigne le nombre d'impuretés par unité de volume, on doit avoir $N_i = 6 n_0 + 12 p_0 + 24 m_0$

Soit, pour la concentration à l'équilibre des premiers voisins

$$p_0 = N = N_i / 6 (2 + \frac{w_{12}}{w_{21}} + 4 \frac{w_{13}}{w_{31}})$$

Comme nous l'avons dit, on néglige les échanges 3ème voisin → 3ème voisin. On a alors immédiatement :

$$q_i \ (i= 1, 2, 3) = 0 \quad q_4 = \frac{N e E a}{k T} \frac{w_{13}}{w_{31}}$$

(e charge de l'électron; E champ appliqué ; T température ; a demi-pas du réseau)

On doit avoir, d'autre part :

$$\sum_{i=1, 2, 3} n_i = (2 e E a / k T) N \frac{w_{12}}{w_{21}} = 2 A \frac{w_{12}}{w_{21}}$$

$$\sum_{i=1, 2, 3} m_i = (2 a E a / k T) N \frac{w_{13}}{w_{31}} = 2 A \frac{w_{13}}{w_{31}}$$

$$\sum_{i=1, 2, 3} p_i = (e E a / k T) N = A$$

(accroissements des populations des différents sites sous l'action d'un champ E).

Si l'on remplace dans le système différentiel les $N_{1, 10}$, $N_{2, 5}$, etc...) par leurs valeurs, on obtient des relations supplémentaires entre les n_i , m_i , p_i , ce qui permet, en principe, de déterminer les 9 valeurs recherchées.

En fait, un tel calcul n'est intéressant (parce que simple), que pour les matrices dont les valeurs propres sont toutes très différentes les unes des autres ; on peut montrer, en effet, qu'il existe alors généralement pour chaque site un mode dominant. Ce n'est absolument pas le cas ici, sauf pour les sites notés 3 et 8 pour lesquels le mode dominant est celui de fréquence $\lambda_1 \simeq 2 w_0$ (mode de plus haute fréquence)

On montre que :

$$|n_1|, |m_1| \ll |p_1|$$

$$p_1 \gg p_2 + p_3, \text{ si bien que } p_1 \simeq A$$

On a en effet :

$$n_1 \simeq - \frac{2 w_{12}}{w_0} p_1 ; m_1 \simeq - \frac{w_{13}}{w_0} p_1 ;$$

$$\frac{p_2 + p_3}{p_1} \simeq \frac{w_{12} w_{21} + w_{13} w_{31}}{w_0^2} \ll 1$$

La polarisation relative au $i^{\text{ème}}$ mode de relaxation s'exprime par :

$$P_{i(i=1, 2, 3)} = 8 e a p_i + 16 e a m_i + 4 e a n_i$$

$$P_4 = 16 e a q_4$$

On a donc :

$$P_1 \simeq 8 e a A ; (\lambda_1 \simeq 2 w_0)$$

$$P_2 + P_3 \approx 32 e a A \frac{w_{13}}{w_{31}} + 8 e a A \frac{w_{12}}{w_{21}} ; (\lambda_2 \approx 4 w_{21} \approx 2 w_{31})$$

$$P_4 \approx 16 e a A \frac{w_{13}}{w_{31}} ; (\lambda_4 \approx w_{31} + w_{32})$$

Remarquons que si l'on exclue l'influence des troisièmes voisins on retrouve bien un des cas de simplifications utilisé par DREYFUS :

$$\lambda_1 \approx 2 w_0 \gg \lambda_2 \approx w_{21} \text{ avec } P_2 / P_1 \approx w_{12} / w_{21}$$

Les grandeurs respectives des polarisations ne dépendent alors que de la différence des énergies de liaison des lacunes sur les différentes couches.

Comme les fréquences de relaxation $\lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ peuvent être très proches, on s'intéressera seulement au rapport :

$$(P_2 + P_3 + P_4) / P_1 \approx 6 \frac{w_{13}}{w_{21}} + \frac{w_{12}}{w_{21}}$$

Pour que le domaine haute fréquence soit prépondérant il faudra que :

$$6 \frac{w_{13}}{w_{31}} + \frac{w_{12}}{w_{21}} \ll 1$$

Si l'on prend, à titre d'exemple, les valeurs adoptées par FRANKLIN pour les différences entre les énergies de liaison des trois premières couches, dans le cas de NaCl dopé par Mn^{++} , on obtient approximativement, à 200°K :

$$\frac{P_2 + P_3 + P_4}{P_1} \approx 0,16$$

la contribution des troisièmes voisins intervenant pour plus de 50% dans la polarisation basse fréquence.

Si donc l'énergie de liaison ne diminue pas très rapidement lorsqu'on s'éloigne de l'impureté, on peut s'attendre à une contribution basse fréquence non négligeable devant la polarisation haute fréquence.

D'autre part, étant donné les valeurs voisines des fréquences de relaxation basse fréquence, il pourra être difficile d'analyser cette partie de la polarisation.

N.B. Avant d'analyser les résultats expérimentaux en utilisant les calculs présentés ci-dessus, nous ferons au préalable quelques remarques concernant le cas où la position la plus stable pour la lacune serait celle de second voisin.

Quelle que soit la position la plus stable pour la lacune, les polarisations dues respectivement aux premiers, seconds et troisièmes voisins ont les valeurs :

$$P_{p.v.} = 8 e a A ; P_{s.v.} = 8 e a A \frac{w_{12}}{w_{21}} ; P_{t.v.} = 48 e a A \frac{w_{13}}{w_{31}}$$

Toutefois si la position la plus stable pour la lacune est celle de second voisin, on a alors pour l'énergie de liaison de la lacune celle schématisée sur la figure II-3. De toute façon $P_{s.v.} > P_{p.v.}$. D'autre part, la position de troisième voisin pourra être sensiblement équivalente à celle de premier voisin. De ce fait $P_{t.v.}$ peut être du même ordre que $P_{p.v.}$ ou même lui être supérieur. Il apparaît donc comme inexact de vouloir identifier les phénomènes de relaxation en supposant que la position la plus stable pour la lacune est celle de second voisin et en n'utilisant que les résultats de calculs relatifs au système limité à deux couches (Interprétation par DREYFUS des résultats obtenus sur NaCl dopé par Mg^{++}).

E - IDENTIFICATION DES PHENOMENES DE RELAXATION

Nous avons vu que les hypothèses de FRANKLIN ne pouvaient être retenues dans leur totalité, l'une d'elle consistant à fixer arbitrairement la barrière de potentiel entre sites de la première couche. Or c'est cette hypothèse qui conduit à admettre que le phénomène de relaxation de plus basse fréquence doit être prépondérant ; d'où la conclusion que celui observé par DREYFUS ne peut être attribué aux lacunes en position de troisième voisin.

Nous n'avons pas retenu cette hypothèse, avancée par FRANKLIN, pour les raisons indiquées au paragraphe II-1-2.

Cependant les résultats de nos expériences ne concordent pas avec ceux de DREYFUS. Toutefois, si l'on analyse ses résultats expérimentaux, on se rend compte qu'on devrait avoir dans un modèle à trois couches, pour NaCl dopé par Ca^{++} , Cd^{++} , Mn^{++} (la majorité des lacunes étant en position de p.v.) :

$$4 w_{21} \gg 2 w_0 \gg 2 w_{31}, w_{31} + w_{32}$$

Or nous avons vu qu'au contraire w_{31} et w_{32} ne pouvaient être que voisin de w_{21} ou, tout au moins pas très différents ; les fréquences de relaxation relatives aux seconds et troisième voisins ne peuvent donc être très différentes, comme le pense DREYFUS.

Nous sommes donc amenés à penser que le très petit phénomène de plus haute fréquence observé par DREYFUS ne peut être attribué à la relaxation des seconds voisins dans le cas de NaCl dopé par Ca^{++} , Cd^{++} , Mn^{++} , comme le suppose l'auteur. Rappelons d'ailleurs que nous avons indiqué au paragraphe II-3-2-C, les raisons par lesquelles nous avons été amenés à reconsidérer l'existence de ce phénomène de relaxation.

Dans ces conditions, se trouve justifiée l'hypothèse que nous avons adoptée, selon laquelle on a : $w_0 \gg w_{21}, w_{31}, w_{32}$; ce qui entraîne nécessairement l'existence d'un phénomène de relaxation à haute fréquence prépondérant (paragraphe II-2-3-D).

Nos résultats expérimentaux concordent donc avec ceux de DREYFUS, quant à l'existence :

- d'un phénomène de relaxation prépondérant
- d'un phénomène de relaxation supplémentaire situé en plus basse fréquence

Toutefois, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant l'interprétation des résultats sera différente.

2-4. INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS

Quelle que soit l'impureté utilisée, l'enregistrement de thermocourant présente généralement deux pics :

- le pic basse température correspond à un phénomène de polarisation à temps de relaxation unique et se déplace vers les basses températures lorsque le rayon de l'impureté diminue.

- le pic haute température, d'amplitude beaucoup plus faible, ne correspond pas à un phénomène de polarisation à temps de relaxation unique ; il commence à apparaître dans le cas de Mn^{++} et est nettement séparé du pic basse température dans le cas de Cd^{++} et Mg^{++} (il est probablement trop petit pour être mis en évidence dans le cas de Ca^{++}).

A - ORIGINE DU PIC BASSE TEMPERATURE (B.T.)

D'après les calculs que nous avons effectués et suivant les remarques faites sur l'analyse par DREYFUS de ses propres expériences, nous sommes conduits à attribuer le phénomène de relaxation basse température à la relaxation des premiers voisins, avec une fréquence de relaxation $\lambda_1 \simeq 2 w_0$.

Les échanges dûs aux premiers voisins sont, en fait, caractérisables par deux fréquences de saut :

$$\lambda'_1 = w_{10} \text{ (échange direct lacune-impureté)}$$

$$\lambda'_2 = w_{11} \text{ (rotation de la lacune autour de l'impureté)}$$

Ces deux fréquences intervenant dans les calculs par leur somme $w_0 = w_{10} + w_{11}$ il est impossible de les distinguer a priori.

On peut toutefois faire la distinction si l'on se rapporte aux résultats obtenus à partir de mesures de diffusion. Le processus de diffusion nécessite deux mécanismes distincts (rotation de la lacune autour de l'impureté et échange direct lacune-impureté). C'est donc le mécanisme le plus lent qui limite la diffusion ; c'est en effet le raisonnement que l'on peut faire, avec LIDIARD (1957), BANASEVITCH et ses collaborateurs (1960, 1962, 1963), lorsque la lacune est fortement associée à l'impureté divalente.

- Cas de Ca^{++} , Mn^{++} , Cd^{++} .

Les résultats obtenus à partir des mesures de diffusion de BANASEVITCH et ses collaborateurs peuvent être résumés ainsi :

$$w_{D Ca^{++}} = 2,3 \times 10^{13} \exp \left(- \frac{0,96}{k T} \right)$$

$$w_{D Mn^{++}} = 6,3 \times 10^{11} \exp \left(- \frac{0,71}{k T} \right)$$

Les mesures de relaxation diélectriques donnent :

$$w_{\text{RCa}^{++}} = 6 \times 10^{13} \exp \left(- \frac{0,69}{k T} \right)$$

$$w_{\text{RMn}^{++}} = 5,5 \times 10^{13} \exp \left(- \frac{0,67}{k T} \right)$$

Si l'on compare ces résultats, on peut faire les remarques suivantes:

- Mesures de relaxation diélectrique : dans l'expression de la fréquence du saut concerné, ni le terme d'énergie, ni le facteur préexponentiel ne varient sensiblement.

- Mesures de diffusion : dans ce cas, par contre, le terme d'énergie a notablement changé ; il existe de même une variation du terme pré-exponentiel non négligeable.

On peut expliquer les différences obtenues entre les deux couples de résultats en admettant que par diffusion on atteint l'échange direct lacune-impureté. On conçoit en effet que ce soit la fréquence de saut relatif à l'échange direct qui puisse être considérablement modifiée lorsque l'ion divalent change (l'interaction à courte distance entre l'ion divalent et les six ions Cl^- qui l'entourent joue en effet un rôle prépondérant dans le mécanisme d'échange direct). On conçoit parallèlement que le saut de la lacune autour de l'impureté ne soit affecté qu'au "second ordre" par le changement d'impureté, surtout si ces impuretés ont des rayons voisins ($R_{\text{Ca}^{++}} = 0,99 \text{ \AA}$; $R_{\text{Mn}^{++}} = 0,80 \text{ \AA}$).

Dans ces conditions, nous pensons que la polarisation haute fréquence mise en évidence pour Ca^{++} et Mn^{++} est due à la relaxation des premiers voisins et plus particulièrement à l'échange entre premier voisins. Nous adopterons la même conclusion pour Cd^{++} , étant donné que, d'une part, les valeurs de l'énergie et du facteur préexponentiel sont très voisines de celles trouvées pour Ca^{++} et Mn^{++} et que, d'autre part, $R_{\text{Cd}^{++}} (0,97 \text{ \AA})$ est encore plus voisin de $R_{\text{Ca}^{++}}$ que ne l'est $R_{\text{Mn}^{++}}$.

On admet d'ailleurs généralement que l'échange lacune-impureté ne peut devenir prépondérant que si le rayon de l'impureté est suffisamment petit devant l'ion substitué et on justifie cette hypothèse à partir des considérations suivantes : l'énergie mise en jeu pour l'échange $\text{Z}^{++} \leftrightarrow \boxed{\text{Na}^+}$ est plus grande que pour l'échange $\text{Na}^+ \leftrightarrow \boxed{\text{Na}^+}$; l'ion Z^{++} ayant une charge de plus que l'ion Na^+ , il est plus "emprisonné" par les six ions Cl^- qui l'entourent qu'un ion Na^+ dans la même position ; lorsque l'ion Z^{++} , par contre, est assez petit, l'espace libre entre les ions Cl^- est suffisant pour que l'échange $\text{Z}^{++} \leftrightarrow \boxed{\text{Na}^+}$ nécessite une énergie moindre.

- Cas de Mg^{++}

Nous venons de voir dans le cas de Ca^{++} et Mn^{++} que l'échange lacune-impureté et la rotation autour de la lacune sont caractérisables par des énergies et des facteurs pré-exponentiels tels qu'au saut nécessitant la plus faible énergie correspond la fréquence de saut la plus rapide.

C'est en effet la situation qu'on rencontre généralement lorsque plusieurs phénomènes de relaxation coexistent. On peut alors faire deux remarques :

- le terme d'énergie trouvé par relaxation diélectrique varie peu lorsqu'on

passé de Ca^{++} ($R = 0,99 \text{ \AA}$) à Mg^{++} ($R = 0,68 \text{ \AA}$) bien que Mg^{++} commence à être assez différent de Na^{++} ($0,99 \text{ \AA}$).

- l'énergie trouvée par diffusion décroît très rapidement quand on change l'ion divalent. Cette énergie passe de 0,96 eV pour Ca^{++} à 0,71 eV pour Mn^{++} , pour atteindre 0,46 eV pour Zn^{++} (CHEMLA - 1956). On a aussi représenté, sur la figure II-10 les variations de ces énergies en fonction du rayon de l'impureté. Compte tenu de la grandeur de $R_{\text{Mg}^{++}}$ on est en droit de penser, en consultant le diagramme des énergies de la figure II-10, que l'énergie d'échange lacune-impureté sera plus faible que celle relative au saut p.v. $\rightarrow$ p.v., auquel cas on comprend mal que ce soit la valeur de l'énergie obtenue par relaxation diélectrique qui soit la plus élevée, à condition, bien entendu, que les facteurs pré-exponentiels dans l'expression de w_{10} et w_{11} aient des valeurs peu différentes.

On peut essayer de donner une réponse en examinant les résultats obtenus par BUCCI (1967) sur NaCl dopé par Be^{++} . $R_{\text{Be}^{++}}$ étant très petit devant $R_{\text{Na}^{++}}$ ($0,38 \text{ \AA}$), la possibilité d'échange direct devient grande. BUCCI trouve en effet par la méthode T.C.D. deux pics :

$$\text{Pic BT ; fréquence de relaxation } f_1 = 2 \cdot 10^8 \exp \left(- \frac{0,26}{kT} \right)$$

$$\text{Pic HT ; fréquence de relaxation } f_2 = 6,5 \cdot 10^{12} \exp \left(- \frac{0,5}{kT} \right)$$

Il trouve bien, comme nous, un pic BT supérieur en amplitude au pic HT. On voit, d'autre part, que dans l'expression de la fréquence d'échange direct, l'énergie mise en jeu est encore bien plus faible (0,24 eV au lieu de 0,48 eV pour Zn^{++}) et surtout que le facteur pré-exponentiel est 10^4 à 10^5 fois plus faible que celui relatif à l'autre fréquence de relaxation (ce deuxième facteur pré-exponentiel est de l'ordre de ceux que nous avons obtenus pour des ions plus gros et concerne un saut qui ne fait pas intervenir directement l'ion Be^{++}).

On voit donc, qu'en ce qui concerne la fréquence de relaxation des premiers voisins, le terme correspondant au saut d'énergie le plus élevé peut tout de même être prépondérant si l'on tient compte du fait que le facteur pré-exponentiel dans l'expression de la fréquence d'échange direct peut être très faible.

On peut donc dire que dans NaCl, pour des ions de substitution allant de Ca^{++} à Be^{++} , ce phénomène de relaxation haute fréquence est attribuable à la rotation de la lacune autour de l'impureté (à l'exception de Be^{++} pour lequel l'échange direct est prépondérant) et que la barrière d'énergie correspondante diminue progressivement lorsqu'on passe de Ca^{++} à Mg^{++} (cette variation est néanmoins peu importante : écart maximum $\approx 0,07 \text{ eV}$).

B - ORIGINE DU PIC HAUTE TEMPERATURE

Nous ne rappelons pas ici les observations présentées au début du paragraphe II-2-4 sur l'apparition du pic haute température et son évolution lorsqu'on passe d'une impureté à une autre.

Dans le cas de Ca^{++} ce pic haute température n'est pas observable, ce qui conduit à penser que la lacune est fortement associée à l'impureté ($w_{13} / w_{31} \ll 1$; $w_{12} / w_{21} \ll 1$).

Energie de rotation de la lacune et Energie d'échange lacune-impureté dans NaCl dopé

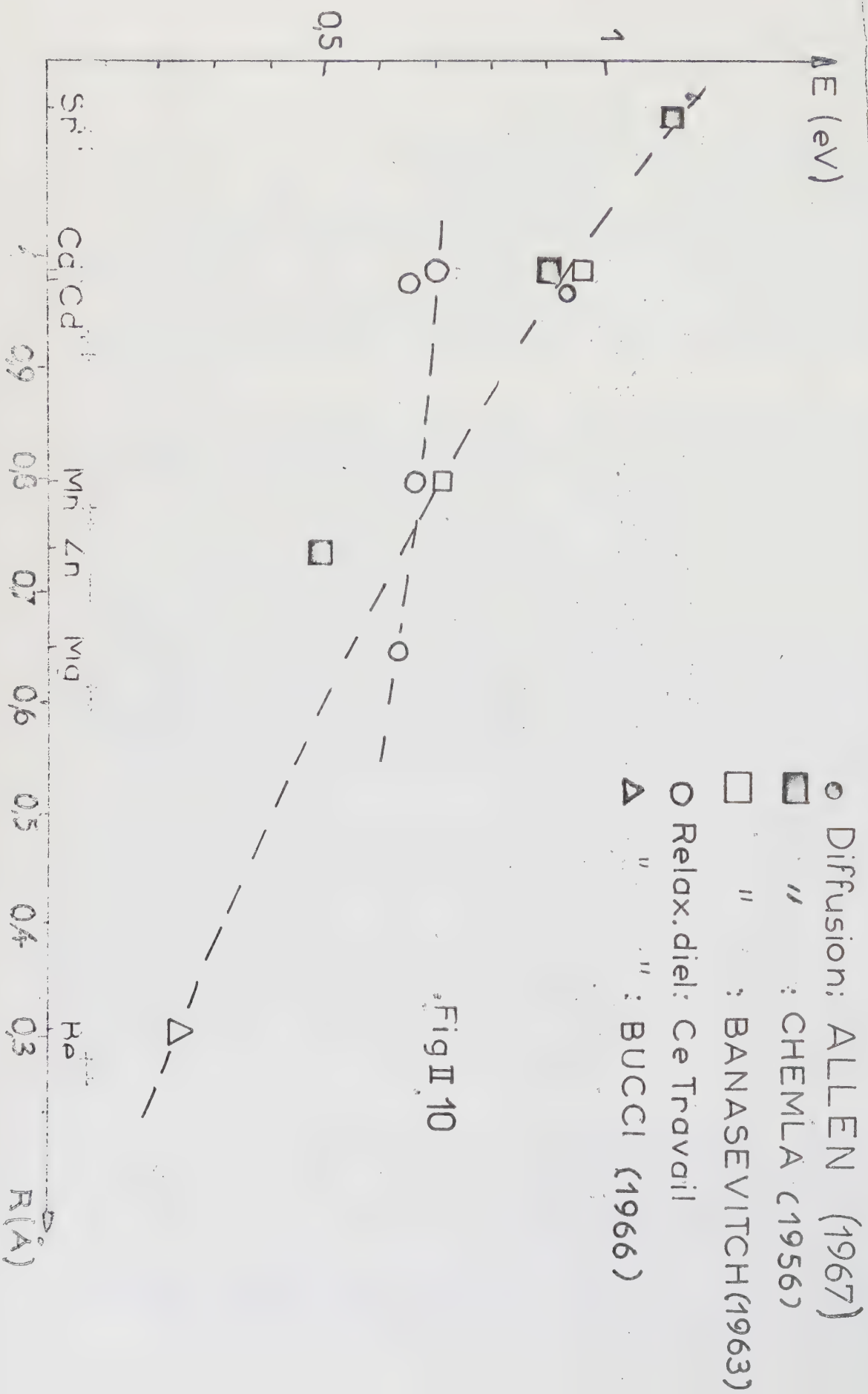


Fig II 10

En effet l'enthalpie d'association, déterminée à partir de mesures de diffusion par BANASEVICH et ses collaborateurs (1960) est de 0,67 eV pour le complexe $[Na^+ Ca^{++}]$. On constate en se reportant à la figure II-3 que cette valeur est très proche de l'énergie d'association coulombienne (0,65 eV); dans ces conditions l'énergie de liaison de la lacune décroît très rapidement lorsque celle-ci passe de la position de p.v. à celle de s.v. puis à celle de t.v.

En ce qui concerne Mn^{++} , les mesures de BANASEVITCH et ses collaborateurs indiquent que l'enthalpie d'association du complexe $[Na^+ Mn^{++}]$ est de 0,7 eV. Cette valeur apparaît trop élevée, étant donné qu'elle conduirait à ne pas observer de contribution haute température comme dans le cas de Ca^{++} . La valeur de 0,41 eV déterminée par WATKINS à partir de mesures de résonnance apparaît plus valable. Si l'on utilise la courbe de la figure II-3 on trouve en effet qu'à 200°K la polarisation H.T devrait être $\approx 15\%$ de la polarisation B.T.

En ce qui concerne Mg^{++} et Cd^{++} l'enthalpie d'association devrait être du même ordre que pour Mn^{++} ; c'est ce que confirment d'ailleurs BROWN et HOODLESS (1967), en tout cas pour Cd^{++} . La polarisation H.T, en effet, rend compte de l'existence de lacunes dans des sites plus éloignés que ceux de premier voisin et son importance par rapport à la polarisation B.T. est directement reliée à l'énergie d'association du complexe lacune-impureté.

Il est possible de dégager une autre conclusion : la contribution H.T. à la polarisation totale tendant à se différencier de la contribution B.T. lorsque le rayon de l'impureté diminue, la différence entre les énergies E_{22} , E_{31} , E_{21} et E_{11} tend à s'accroître (on désigne par E_{ij} la barrière d'énergie s'opposant au saut du site i vers le site j).

C - SYNTHESE DES RESULTATS OBTENUS PAR RELAXATION DIELECTRIQUE

Pour les quatre impuretés utilisées (Ca^{++} , Cd^{++} , Mn^{++} et Mg^{++}) nous avons pu montrer que :

- le phénomène de relaxation principal est dû à la rotation de la lacune en position de premier voisin (position de la majorité des lacunes); de tous les sauts possibles, c'est bien celui entre premiers voisins qui est le plus probable et non pas le saut second voisin $\rightarrow$ premier voisin comme le suppose DREYFUS pour un certain nombre d'impuretés (Ca^{++} , Cd^{++} , Mn^{++}).

- le phénomène de relaxation situé en plus haute température rend compte de l'influence des seconds et troisièmes voisins simultanément (d'où l'existence d'un phénomène de polarisation à temps de relaxation voisins, d'après l'analyse faite lors de l'identification des phénomènes de relaxation).

dans le cas où l'impureté est Ca^{++} (dont le rayon est très voisin de celui de Na^+), où le réseau est le moins déformé, l'énergie de liaison de la lacune décroît très vite lorsqu'on s'éloigne de l'impureté, si bien que l'influence des lacunes occupant des sites plus éloignés que ceux de premiers voisins peut être négligée. Pour les autres impuretés les distorsions locales du réseau autour de l'impureté sont plus importantes, ce qui se traduit par une décroissance moins rapide de l'énergie de liaison. Toutefois, ces modifications ne sont pas suffisamment importantes pour que la majorité des lacunes occupe une position de second voisin lorsque la taille de l'impureté devient assez faible devant celle de

l'ion substitué ; il n'y a donc pas, comme le suppose DREYFUS, une inversion de population entre les sites de premier et second voisin lorsqu'on passe d'impuretés de grande taille à des impuretés de petite taille.

- la considération de la seule variation du rayon de l'impureté ne peut permettre de rendre compte de celles des grandeurs caractérisant les phénomènes de polarisation observés.

Nous arrivons aux mêmes conclusions pour NaCl dopé par Sr^{++} et Co^{++} , à partir de l'analyse des courbes T.C.D. obtenues par BUCCI (1966) et CAPELETTI (1967) ; dans le cas de Be^{++} (BUCCI - 1967), l'échange impureté-lacune en premier voisin est prépondérant.

Nous ferons, pour terminer, une remarque concernant les résultats publiés sur NaCl dopé par Co^{++} , par JAIN et LAL (1967) et CAPELETTI (1967)

JAIN et LAL (1967) obtiennent, pour des températures supérieures à 370°K, une polarisation basse fréquence supérieure à la polarisation haute fréquence. L'extrapolation à basse fréquence de l'hypothèse adoptée par eux (et d'après le modèle de DREYFUS), suivant laquelle le site de second voisin est le plus stable, doit conduire à observer vers 200°K une polarisation basse fréquence très prépondérante. Or autour de 200°K, CAPELETTI (1967) observe, par la méthode T.C.D., un pic basse température (haute fréquence) d'amplitude supérieure à celle du pic haute température (basse fréquence). Ces deux résultats expérimentaux ne sont pas incompatibles si on les interprète dans le cadre du modèle à trois couches tel que nous l'avons proposé. Le rapport $P_1 / (P_2 + P_3 + P_4)$ peut en effet devenir ≤ 1 quand la température croît, les rapports w_{12} / w_{21} et w_{13} / w_{31} augmentant. Cet exemple montre bien qu'il n'est pas raisonnable de vouloir donner une interprétation à partir d'un modèle à deux couches, tout en supposant que la position la plus stable pour la lacune est celle de deuxième voisin.

Nous considérons donc que le modèle à trois couches tel que nous l'avons présenté est valable, d'une façon générale, pour NaCl dopé par des impuretés divalentes.

D-COMPARAISON AVEC DES RESULTATS OBTENUS PAR d'AUTRES METHODES

Pour interpréter les résultats obtenus par relaxation diélectrique, nous avons été amenés à utiliser ceux obtenus par l'étude de la conductivité ou de la diffusion. Nous examinerons maintenant des résultats provenant de l'étude de la relaxation mécanique des cristaux. Cette étude, effectuée par DREYFUS et LAIBOWITZ (1964), est particulièrement intéressante dans la mesure où, par l'utilisation de cette seule méthode, on peut, en principe, déterminer toutes les fréquences de saut dans un modèle à deux couches. Les auteurs ont relié le déphasage qui existe entre l'excitation mécanique et la déformation observée à la friction interne résultant du mouvement des défauts. Alors qu'il existe une seule constante diélectrique pour un cristal cubique, il existe trois constantes élastiques indépendantes. Les modes de relaxation se décomposent en modes de cisaillement et mode hydrostatique et une force mécanique exercée suivant les directions (100) ou (111) conduit à exciter des modes différents au nombre de cinq. Les fréquences de relaxation peuvent être reliées (dans un modèle à deux couches) aux trois fréquences de saut w_{11} , w_{12} , w_{21} exclusion faite de la

fréquence d'échange direct qui ne peut intervenir (l'excitation est centrosymétrique). On obtient ainsi :

Fréquence de relaxation suivant la direction (100) :

$$\left. \begin{aligned} {}_1\xi_{s'} &= 3 w_{11} + 2 w_{21} + w_{12} + [(3 w_{11} - 2 w_{12})^2 + 2 w_{21} w_{12}]^{1/2} \\ {}_2\xi_{s'} &= 3 w_{11} + 2 w_{21} + w_{12} - [(3 w_{11} - 2 w_{21} + w_{12})^2 + 2 w_{21} w_{12}]^{1/2} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Modes} \\ \text{de} \\ \text{cisail-} \\ \text{lement} \end{array}$$

$$\xi_{s''} = 4 w_{21} + 2 w_{12} \text{ (Mode hydrostatique)}$$

Fréquences de relaxation suivant la direction (111) :

$$\xi_s = 4 w_{11} + 2 w_{12} \text{ (Mode de cisaillement)}$$

$$\xi_{s''} = 4 w_{21} + 2 w_{12} \text{ (Mode hydrostatique)}$$

L'identification des différents modes devrait être facilitée par le fait que l'un des modes existe suivant les deux directions ; d'autre part on devrait pouvoir déterminer toutes les fréquences de saut. D'où l'intérêt de cette méthode.

La figure II-11 représente "le domaine" de relaxation obtenu pour NaCl dopé par Ca^{++} suivant la direction (100) et (111). Selon ces auteurs le domaine obtenu suivant (100) est décomposable en trois "domaines" de relaxation, de fréquences critiques A $\xi(100)$, B $\xi(100)$ et C $\xi(100)$ dans l'ordre décroissant.

Suivant la direction (111), il y a un seul domaine de relaxation noté A $\xi(111)$.

Il est important ici de rappeler le processus d'identification des phénomènes de relaxation :

1ère possibilité : Etant donné que B $\xi(100)$ et A $\xi(111)$ sont très voisins , on a :

$$\begin{aligned} A \xi(111) &= B \xi(100) = \xi_{s'} \text{ (mode hydrostatique)} \\ \xi_s &\text{ non identifié} \\ {}_1\xi_{s'} &= A \xi(100) ; {}_2\xi_{s'} = C \xi(100) \end{aligned}$$

Cette possibilité est rejetée étant donné qu'elle conduit à obtenir soit des $w_{ij} < 0$ soit des $w_{12} > w_{21}$

2ème possibilité :

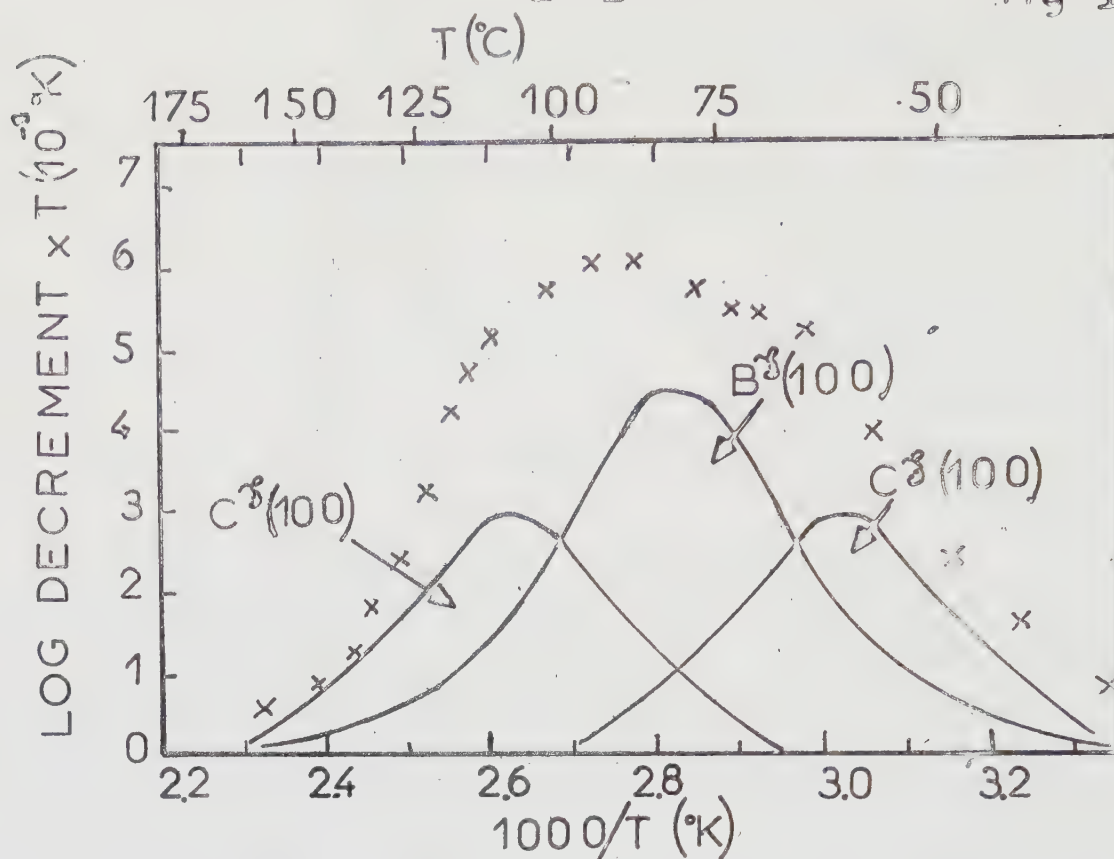
$$\begin{aligned} A \xi(111) &= \xi_s \\ \xi_{s''} &\text{ non identifié et C(100) non identifié} \\ A \xi_{s'} &= A \xi(100) ; {}_2\xi_{s'} = B \xi(100) \end{aligned}$$

Il existe en fait d'autres possibilités dans l'identification de A, B et C, étant donné qu'on peut aussi avoir pour le couple ${}_1\xi_{s'}$ et ${}_2\xi_{s'}$, les couples B, C et A, C ; celles-ci sont rejetées pour des raisons analogues à celles données précédemment.

NaCl : 200 ppm CaCl_2

x - Direction $[100]$ à 6 KHz

fig II.11

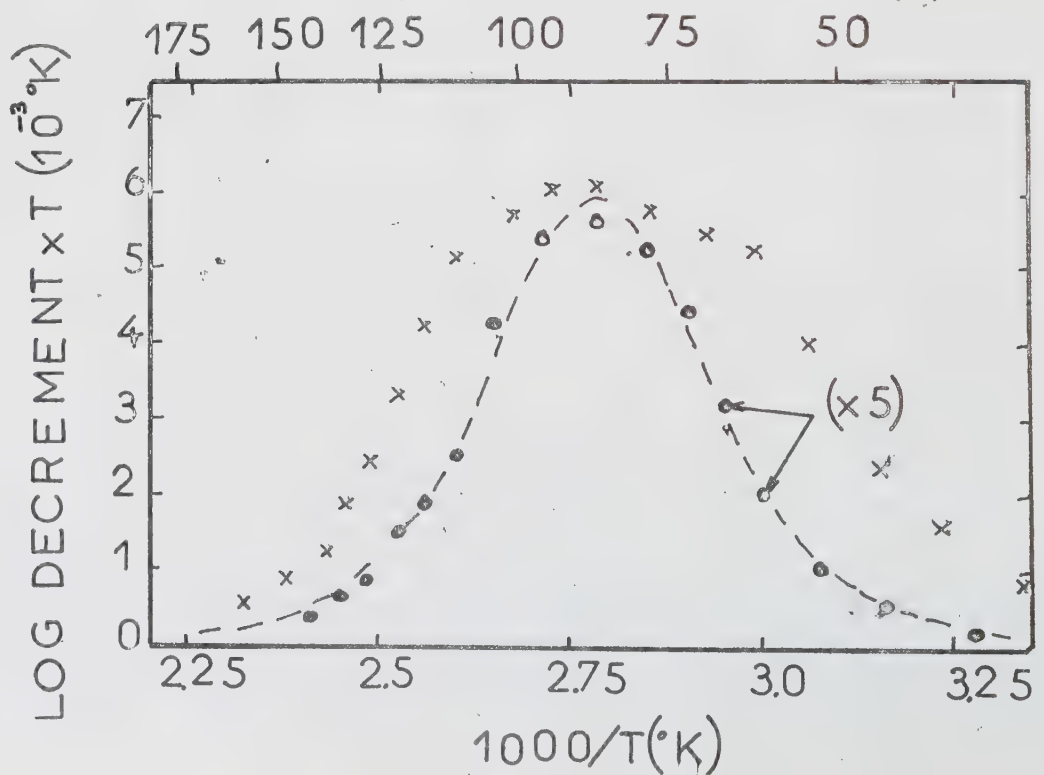


NaCl : 200 ppm CaCl_2

x - Direction $[100]$ à 6 KHz

o - " $[111]$ à 10 KHz

T($^{\circ}\text{C}$)



Mesures de friction interne sur NaCl dopé par Ca
(d'après DREYFUS et LAIBOWITZ 1964)

L'interprétation est alors la suivante :

les résultats numériques indiquent que $w_{21} \gg w_{12} \gg w_{11}$
 $C \xi(100)$ peut être attribué à des voisins plus éloignés.

Rappelons que dans un précédent article DREYFUS (1961) avait interprété les résultats obtenus par relaxation diélectrique en supposant que $2 w_{21} \gg w_{11}$, w_{12} , ce qui conduisait à obtenir un domaine de relaxation basse fréquence :

$$\lambda_2 = 2 w_{11} + w_{12} \approx 2 w_{11} \text{ avec } w_{11} \gg w_{12}$$

En fonction de ces nouveaux résultats (relaxation mécanique $w_{12} \gg w_{11}$) DREYFUS et LAIBOVITZ rectifient leurs interprétations en disant que $\lambda_2 \approx 2 w_{12}$ et qu'en fait on observe le saut p.v. $\rightarrow$ s.v. dans le cas de NaCl + Ca⁺⁺ par exemple.

En fait dans leur identification des phénomènes de relaxation, les auteurs ont exclu a priori une autre possibilité.

En effet, il y a une évidence expérimentale : A $\xi(111)$ est très voisin de B $\xi(100)$. Or A $\xi(111)$ ne peut être attribué à $\xi_{s''}$ que si l'une des valeurs $1 \xi_{s'}$ et $2 \xi_{s'}$ ne peut être voisine de $\xi_{s''}$.

Or si l'on a (comme nous nous sommes efforcés de le mettre en évidence lors de la discussion du précédent paragraphe) : $w_{11} \gg w_{21} > w_{12}$ on obtient alors :

$$1 \xi_{s'} \approx w_{11} ; 2 \xi_{s'} \approx 4 w_3 ; \xi_{s''} \approx 4 w_3$$

Dans ces conditions, on a l'identification :

$$A \xi(100) = 1 \xi_{s'} \approx 6 w_{11}$$

B $\xi(100)$ résulte de la superposition de deux phénomènes de fréquences critiques extrêmement voisines ; $2 \xi_{s'}$ et $\xi_{s''}$.

C $\xi(100)$ peut effectivement être attribué à des voisins plus éloignés (compte tenu de la position par rapport aux autres domaines de relaxation).

On voit donc que l'interprétation donnée par DREYFUS et LAIBOVITZ exclut a priori une solution qui, par ailleurs, permet de rendre compte des résultats obtenus par relaxation diélectrique et par d'autres méthodes. D'autre part la valeur de $2 w_{11}$ trouvée ainsi (en interprétant différemment ces résultats à l'aide des hypothèses que nous avons adoptées) correspond bien aux valeurs trouvées par HAVEN pour les mêmes températures et rassemblées dans l'article de DREYFUS (1961).

Nous considérons donc que les conclusions que nous avons développées sur les grandeurs respectives des fréquences de saut ne sont pas remises en question par les expériences de relaxation mécanique. Il est au contraire satisfaisant de constater que les résultats obtenus par des méthodes d'études très différentes sont tout à fait compatibles.

CONCLUSION DE LA 11ème PARTIE

L'examen préliminaire de divers résultats expérimentaux concernant la réorientation des complexes lacune-impureté ou leur degré d'association dans des monocristaux d'halogénures alcalins du type NaCl, dopés par des impuretés divalentes, nous a permis d'établir que beaucoup de ces résultats n'étaient pas interprétables dans le cadre des modèles déjà proposés. Nous avons dégagé les raisons pour lesquelles ces modèles n'étaient pas susceptibles de pouvoir rendre compte de la majorité des résultats trouvés dans la littérature : DREYFUS considère un nombre insuffisant de couches d'occupation pour la lacune ; FRANKLIN en considère un nombre suffisant, mais adopte des hypothèses trop restrictives.

Nous avons donc été amenés à reconsidérer ces modèles. Pour cela, nous avons, d'une part, effectué des mesures de polarisation et de temps de relaxation sur des monocristaux de NaCl dopés par Ca^{++} , Cd^{++} , Mn^{++} , Mg^{++} . L'utilisation de la méthode des thermocourants de dépolarisation, compte tenu de sa sensibilité, nous a permis de mettre en évidence avec une bonne précision les phénomènes de relaxation. Dans le cas où l'impureté est Ca^{++} , nous avons utilisé une large gamme de concentrations ; ceci nous a permis de montrer que lorsque celles-ci sont trop élevées, l'existence de phénomènes supplémentaires importants ("disparition" de dipôles, apparition simultanée dans certains cas d'un nouveau pic de relaxation) était de nature à remettre en cause les hypothèses adoptées au départ (non interaction entre dipôles, même environnement pour chaque dipôle). Aussi n'avons nous retenu que le cas de cristaux faiblement dopés, pour lesquels le dipôle étudié semble alors bien défini.

Pour interpréter nos résultats et ceux trouvés dans la littérature, nous avons, d'autre part, recherché les différents modes de relaxation possibles en prenant en considération les sites de premiers, seconds et troisièmes voisins. Moyennant un certain nombre d'approximations, adoptées à partir de considérations sur les hauteurs respectives des différentes barrières d'énergie, nous avons calculé les temps de relaxation et les polarisations.

En utilisant les résultats de nos calculs et de nos expériences, ainsi que ceux obtenus à partir de mesures de diffusion, de conductivité et de R. P. E. nous avons proposé un modèle qui permet d'expliquer l'ensemble des résultats obtenus sur NaCl dopé par des impuretés divalentes et de préciser les populations des différents sites possibles pour la lacune, les barrières d'énergie qui les séparent et le degré d'association des complexes suivant l'impureté utilisée.

Si la prise en considération de voisins plus éloignés permet d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus, elle introduit cependant des inconnues supplémentaires qui ne peuvent être déterminées quantitativement.

On pourrait donc songer à faire appel au calcul des barrières de potentiel qui séparent les différents sites possibles pour la lacune. Des calculs de ce genre, concernant l'énergie d'association de la lacune en premier et second voisins, ont déjà été publiés depuis longtemps (REITZ - GAMMEL (1951), TOSI AIROLDI (1958), par exemple).

A la lumière de calculs effectués plus récemment par CADET et GAUTIER (1967) et surtout par BOSWARVA et LIDIARD (1965) on se rend compte

que les calculs antérieurs n'ont qu'une valeur indicative. En effet LIDIARD et BOSWARVA ont calculé, pour un certain nombre de cristaux du type NaCl, l'énergie nécessaire à la formation d'un défaut de SCHOTTKY, en vue d'une comparaison avec l'expérience.

Ces auteurs ont montré, dans ce cas beaucoup plus simple que celui où coexistent lacune et impureté divalente :

qu'on avait trop souvent négligé les interactions du type VAN der WAALS.

que le choix du potentiel de répulsion conditionnait largement les résultats obtenus et que le potentiel de BORN-MAYER-VERWEY semblait le plus adéquat

que, néanmoins, ce potentiel n'est probablement pas tout à fait correct étant donné que pour certains cristaux (surtout lorsque l'ion métal est petit, tel Li^+) les résultats obtenus théoriquement sont extrêmement différents de ceux obtenus expérimentalement.

Or le calcul effectué par LIDIARD ne constitue que le tout premier pas dans le calcul d'une barrière de potentiel qui devrait comporter en plus celui de :

l'énergie du cristal lorsque l'ion divalent est introduit

l'énergie du cristal lorsque la lacune est créée dans un site voisin de l'impureté (p.v. ou s.v. par exemple)

l'énergie du cristal lorsque l'ion ^{qui} effectue le saut est à son point de transition.

Il semble donc qu'un tel calcul ne peut être envisagé qu'après avoir résolu complètement celui-ci dans des cas très simples.

III° PARTIE

ETUDE DES MOUVEMENTS DE REORIENTATION DES MOLECULES INCLUSES DANS LES CLATHRATES d'UREE

INTRODUCTION

Comme nous l'avons indiqué précédemment, l'étude des mouvements de rotation non coopératifs de dipôles ne peut être effectué que dans des cas extrêmement particuliers. Les clathrates en fournissent parfois un exemple, car on considère généralement que la molécule polaire incluse se réoriente dans la cage constituée par des voisins fixes.

En réalité, suivant le type de clathrates considérés, ce modèle est plus ou moins adéquat et c'est pourquoi nous nous sommes efforcés de choisir un cas où il en soit ainsi : celui des clathrates d'urée.

Nous avons éliminé :

- les clathrates de glace, essentiellement parce qu'il peut exister une réorientation des molécules formant la cage.
- les clathrates de dianin, parce que les cages sont suffisamment grandes pour contenir plus d'une molécule
- enfin les clathrates d'hydroquinone, parce que la réorientation s'effectue dans l'espace à trois dimensions, alors que la molécule garde un axe fixe dans le cas des clathrates d'urée.

Une étude approfondie des clathrates d'urée due à MEAKINS (1955) LAURITZEN (1958 et Madame JAFFRAIN (1968-69) nous a aussi conduits à préférer ce type de clathrates.

Signalons tout de suite que le terme "clathrate" pourra peut-être paraître incorrect dans la mesure où il s'agit de canaux hélicoïdaux d'urée et non de "cage". En fait, nous appellerons "clathrates" tout ce qui, dans la littérature anglo-saxonne est englobé dans les rubriques "inclusion compounds", "molecular compounds", adducts, "molecular complex", "addition compounds"

III-1. STRUCTURE et PROPRIETES GENERALES des COMPOSES d'INCLUSION de l'UREE

En présence de molécules d'hydrocarbure à longue chaîne ou de molécules dérivées de celles-ci et possédant un groupement polaire latéral ou terminal, l'urée $[\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ cristallise en formant des canaux hélicoïdaux à section hexagonale dans lesquels sont emprisonnées les molécules "incluses". La structure de ces composés a été déterminée par analyse aux rayons X par SMITH (1950 - 52), HERMANN et LENNE (1952), SCHLENK (1949) et complétée plus récemment par LENNE (1954) et KUTZELNIGG (1961). Nous en rappellerons les principales caractéristiques car le calcul du potentiel d'interaction entre "réseau hôte" et "molécule incluse", qui conditionne la liberté d'orientation de cette dernière, dépend fortement des positions géométriques des différents atomes constituant le complexe d'inclusion.

Des diagrammes de poudre effectués avec des complexes d'inclusion contenant des paraffines C_nH_{2n+2} (n de 10 à 50) ou différents alcools, acides ou esters, ont montré que les canaux, juste assez larges pour loger les molécules incluses, ont, quelles que soient celles-ci, la même dimension. La cellule élémentaire hexagonale formée par six molécules d'urée appartient au groupe spatial $C 6_1 2$ ou $C 6_5 2$ avec :

$$a = 8,230 \pm 0,004 \text{ \AA} \text{ et } c = 11,005 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

Les canaux hélicoïdaux sont constitués par les molécules d'urée disposées en spirales s'emboîtant les unes dans les autres. L'axe de la molécule incluse passe par le centre de l'hexagone. Les hydrogènes sont dans les plans constitués par les différentes faces de l'hexagone. Les distances interatomiques sont indiquées dans le tableau III-1.

Tableau III-1

Complexe urée-Hydrocarbure		urée tétragonale			
SMITH (1952) T = 20°C		SMITH (1952) T = 20°C SKLAR (1968) T = 20°C SKLAR 1968 (T = -140°C)			
C - O	1,28 Å	C - O	1,25 Å	1,264 ± 0,006	1,262 ± 0,003
C - N	1,33 Å	C - N	1,37 Å	1,336 ± 0,007	1,341 ± 0,003
N ₁ - N ₁	2,30 Å	N - N	2,31 Å		
N ₁ - N ₃	3,55 Å	N - H ... O	2,98 Å	2,998 ± 0,005	2,968 ± 0,003
N ₁ - H...O ₂	2,93 Å	N - H... O	3,03 Å	3,036 ± 0,007	2,963 ± 0,004
N ₁ - H...O ₃	3,04 Å				

Les figures III-1 ; III-2 et III-3 représentent une vue de dessus, une vue de face et une vue de côté de la structure. $O_1, O_2, \dots, O_6$ schématisent les oxygènes situés dans des plans dont la cote z augmente. Les différents atomes des molécules d'urée auxquelles appartiennent ces oxygènes sont affectés du même indice. Les liaisons hydrogène sont représentées en pointillés. Les chaînes hydrocarbonées sont aussi schématisées sur la figure III-3. La figure III-4 représente une face d'un canal élémentaire hélicoïdal. Les distances interatomiques sont représentées à l'échelle sauf peut être dans le cas des hydrogènes qu'on ne sait pas localiser avec précision. La figure III-5 montre une vue en relief d'une maille élémentaire ; la figure III-6-a a une vue de dessus des canaux ; on a essayé d'y représenter les sphères de VAN DER WAALS relatives aux molécules incluses et au réseau. Notons que l'axe du canal fait un léger angle (5°) avec la perpendiculaire au plan de l'hexagone. En général on ne tient pas compte de l'angle dans la plupart des modèles utilisant la configuration géométrique de l'urée.

Il est intéressant de rappeler quelques données relatives à l'urée pure afin de montrer comment ces composés prennent forme. (figure III-6 b ; tableau III-1). Dans l'urée tétragonale, les liaisons hydrogène entre les molécules adjacentes conduisent à avoir une structure relativement "ouverte".

Fig III-2.

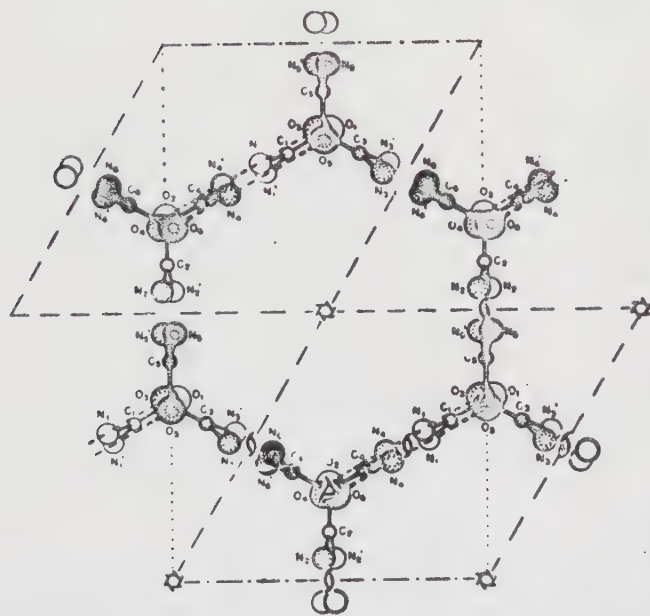
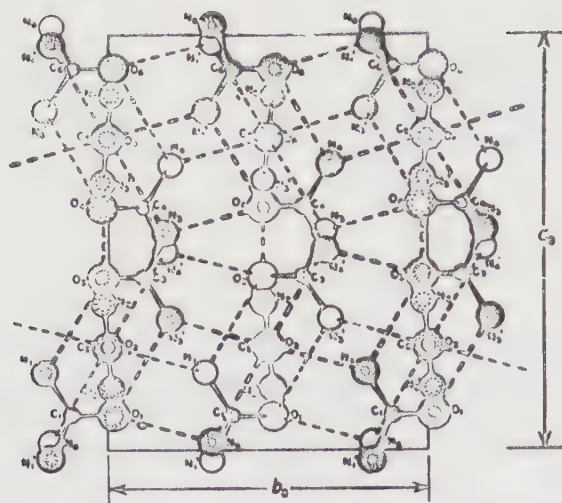


Fig III.1

Fig III - 1,2,3. Vues de dessus ,
de face et de gauche du canal
formé par les molécules d'urée

Fig III.4. Vue d'une face du
canal.

Fig III-4.

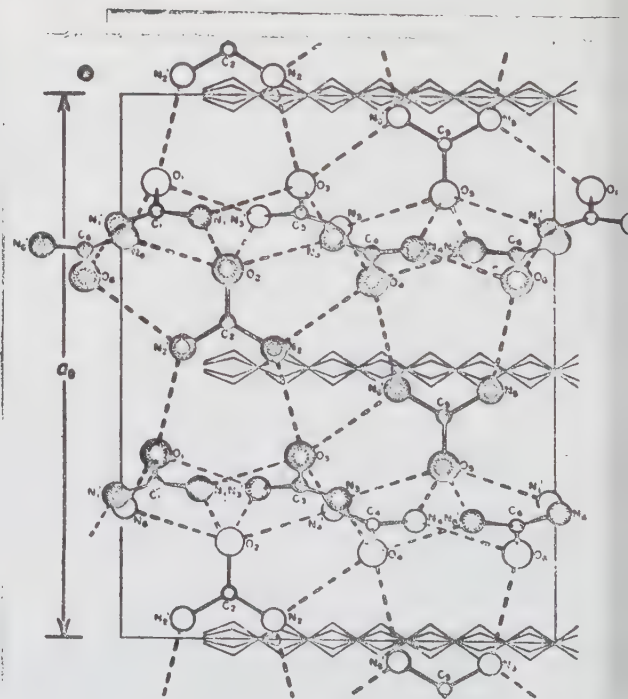
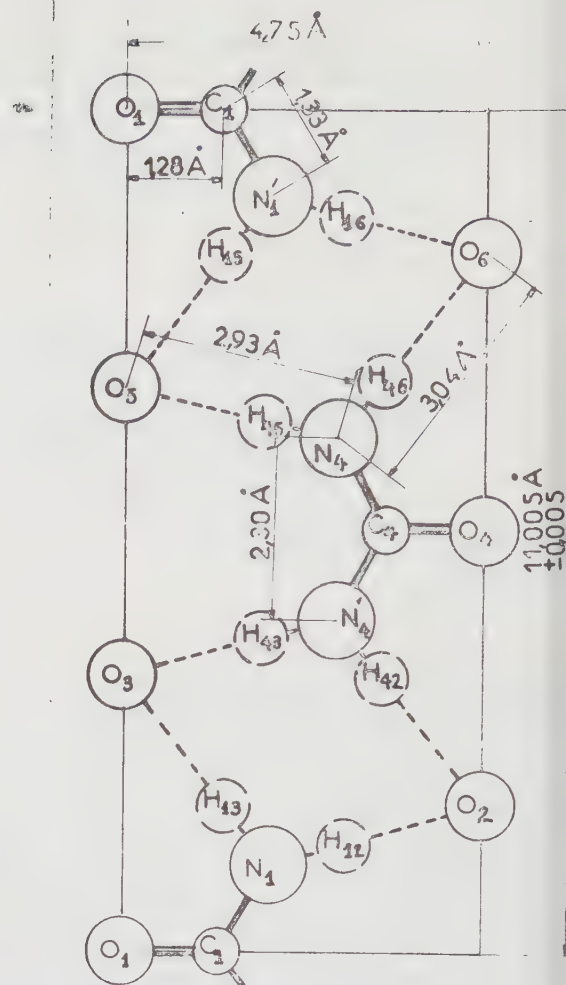


Fig III. 3

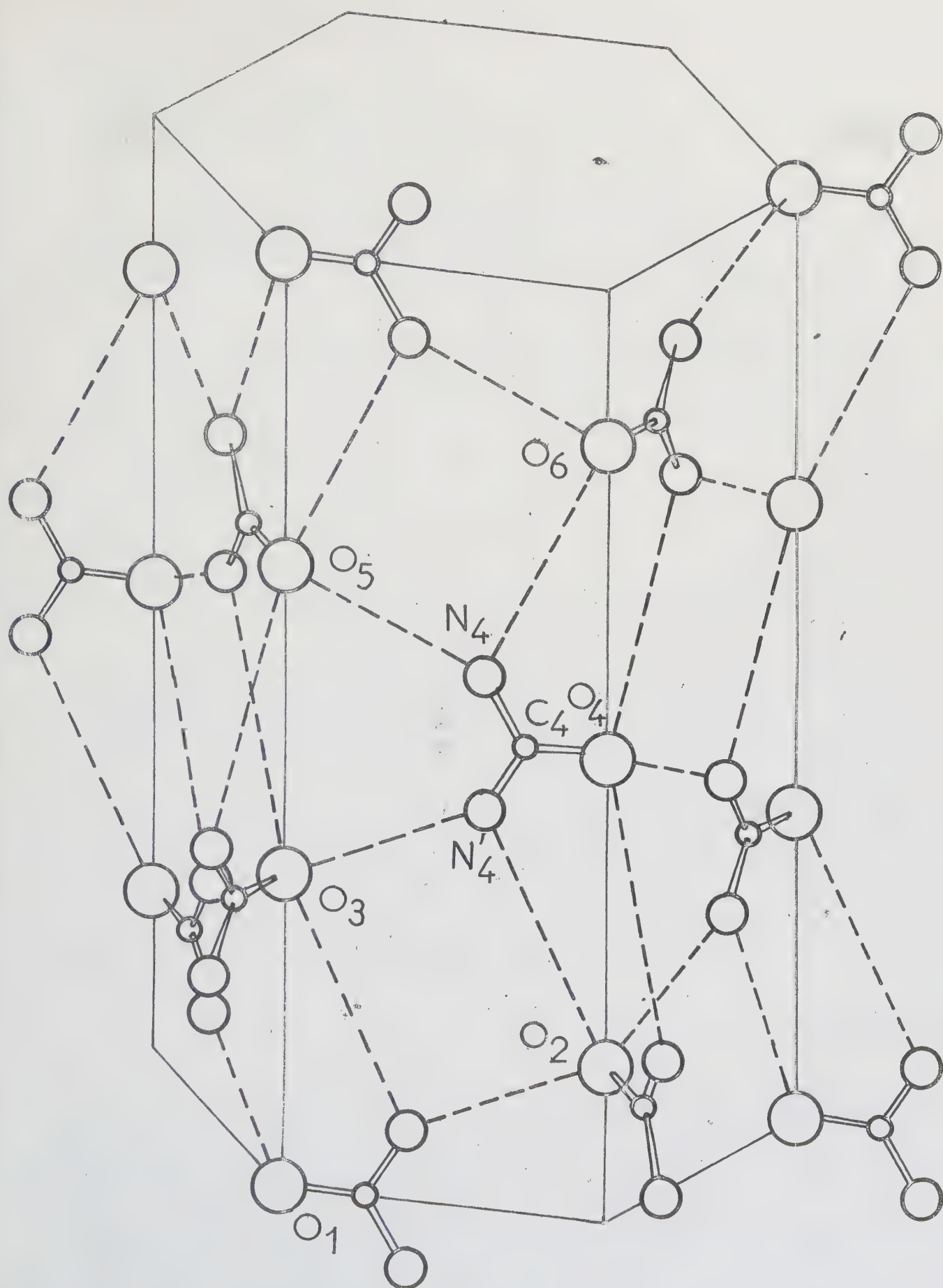
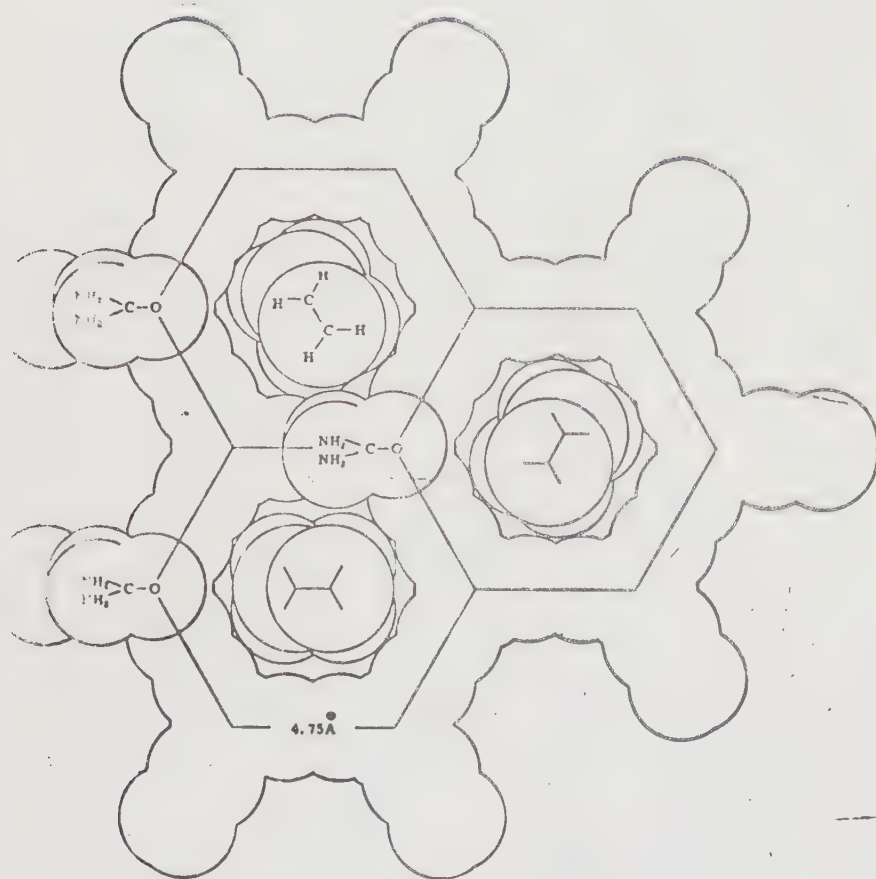
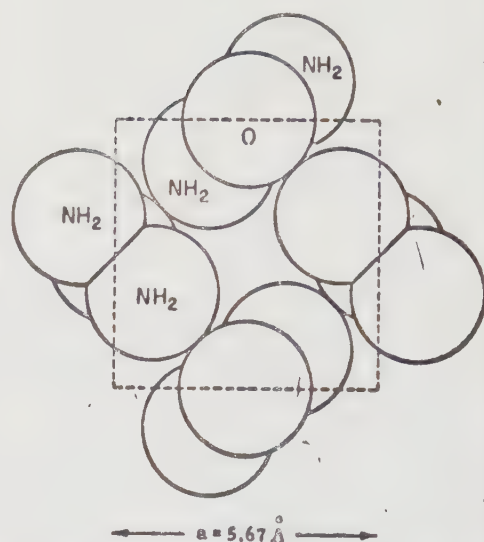
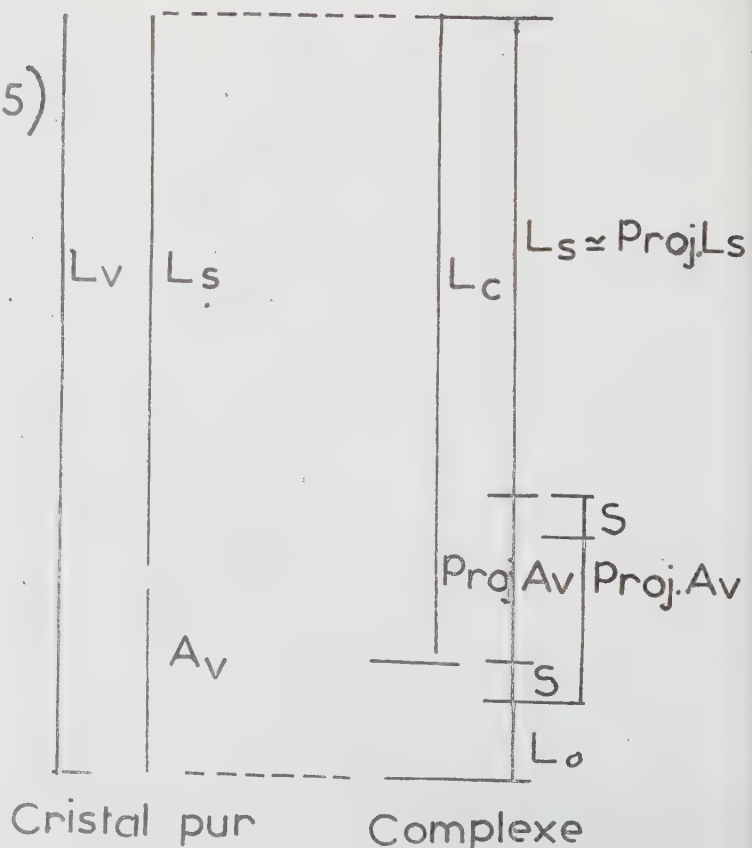
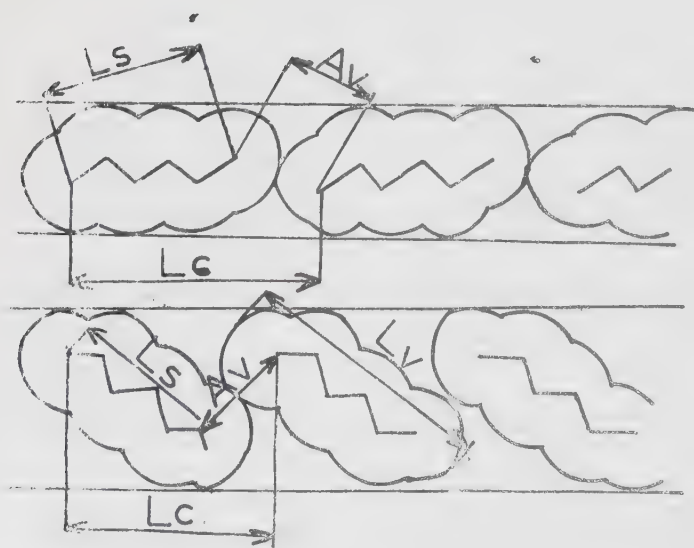


Fig III 5 Vue en relief d'une maille élémentaire

CLATHRATE D'URÉE

Fig III 6

URÉE
TÉTRAGONALEFig. III 7 Modèle de Laves
Nicolaidis Peng (1965)

Les interactions entre molécules d'urée augmentent lorsqu'on passe au complexe. On avait imaginé l'existence d'un réseau d'urée dilaté lorsque les molécules de paraffine sont enlevées ; en fait, il n'en est rien car on montre qu'il y a alors un changement de structure.

En ce qui concerne l'inclusion, les résultats obtenus par différentes techniques (rayons X, composition, densité) montrent que celle-ci occupe le même volume à l'état pur et dans le canal d'urée. Les alcools et les acides sont alignés et liés bout à bout par liaison hydrogène comme à l'état pur.

Les différents auteurs qui ont étudié la structure des composés d'inclusion de l'urée ont montré qu'il est possible de calculer la composition de ces complexes en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée. En utilisant les données suivantes : distance C - C = 1,54 Å, angle C - C - C = 109°28', rayon de VAN DER WAALS du groupement C H₃ = 2 Å, n = nombre d'atome dans la chaîne droite, on obtient :

$$\text{longueur} = 1,256 (n - 1) + 4,0 \text{ Å}$$

d'où l'on peut déduire le rapport molaire urée/hydrocarbure

$$m = 0,684 (n - 1) + 2,175$$

Un raisonnement analogue permet d'obtenir des expressions analogues pour les rapports molaires dans le cas des alcools et des acides.

Indiquons cependant une exception importante : on observe parfois une légère déformation longitudinale de la chaîne lorsque la longueur est voisine de celle du pas de l'hélice. C'est le cas des chaînes en C₇, C₁₆, C₂₄ etc... Le groupement méthyl final tend alors à s'orienter par rapport au carbone de manière à ce que la longueur de la chaîne devienne un multiple exact du pas, c'est à dire de 11 Å.

Ces expressions de la longueur de la chaîne et de m ont été vérifiées par REDDISH (1950) et TRUTTER (1956) ; cependant LAVES, NICOLAIDES et PENG (1965) ont complété ces travaux en construisant un modèle moins schématique de la chaîne hydrocarbonée dans le canal. On suppose en effet que l'axe de celle-ci n'est plus confondu avec l'axe du canal (figure III-7a). On est alors amené à considérer trois grandeurs : L_s la longueur du squelette, L_v la longueur de VAN DER WAALS de la molécule, L_c la longueur de la molécule dans le réseau, et l'on peut écrire (cf figure III-7) :

$$L_o = A_v - \text{Proj } A_v$$

$$L_c = \text{Proj } L_s + \text{Proj } A_v \approx L_s + \text{Proj } A_v$$

De plus, pour traduire une déviation de la molécule de sa forme plane, on peut introduire un terme S. D'après ces auteurs ce terme S n'inclut pas une torsion hélicoïdale, mais uniquement une déviation à droite ou à gauche du plan de la molécule. De telles déviations introduisent de légères variations pour les angles de valence. Toujours selon ces auteurs ce terme S ne comprend pas la compression "exceptionnelle" qui se produit lorsque la longueur de la chaîne est un multiple du pas du réseau. La figure III-7-b précise la signification des différentes quantités. Il est intéressant d'avoir un ordre de grandeur de leur valeur. A partir de mesures sur des chaînes de longueur différentes, LAVES, NICOLAIDES et PENG ont montré que dans l'urée, pour les hydrocarbures considérés, L_o est de l'ordre de 0,32 Å et S de 0,15 Å. Il nous a paru

intéressant de rappeler ces différentes données relatives à la structure des canaux d'urée et à la position de la molécule dans le réseau. Ce dernier point, en particulier, montre que les hypothèses adoptées généralement par les différents auteurs qui ont étudié la relaxation diélectrique dans les composés (absence de flexion ou torsion, axe de la molécule confondu avec celui du canal, ...) ne constituent qu'une approximation plus ou moins grossière.

III - 2. ETUDES DIELECTRIQUES CONCERNANT LES CLATHRATES

Bien qu'elles soient relativement peu nombreuses, elles sont abondamment citées dans la littérature concernant les diélectriques, car elles illustrent bien certaines considérations théoriques sur l'orientation des dipôles franchissant des barrières de potentiel.

A part le cas bien particulier de la glace et des hydrates étudiés essentiellement par DAVIDSON et ses collaborateurs (1963), on trouve quelques études sur les clathrates d'hydroquinone dûes à DRYDEN (1953) et à DAVIES (1967). La plupart de ces derniers travaux sont effectués en hyperfréquence et à des températures voisines de l'ambiante. On observe, pour tous les exemples considérés, un seul phénomène de relaxation diélectrique sans qu'il soit possible d'indiquer avec précision si le temps de relaxation est, ou non, distribué.

a) Les travaux de MEAKINS

Dans le cas des clathrates d'urée, les travaux originaux sont dûs à MEAKINS (1955). Les inclusions utilisées sont des cétones (chaînes carbonées en C_{17} , C_{31} , C_{35}), des esters (chaînes carbonées en C_{17} et C_{18}) et des composés bromés (chaînes carbonées en C_{10} , C_{18} , C_{23} , C_{31}). MEAKINS observe une absorption de faible amplitude dans une bande relativement large de fréquence, au voisinage de 10^{10} Hz, à la température ambiante. Il existe un déplacement appréciable de l'absorption vers les basses fréquences (d'un facteur 10 environ) dans le cas où le composé d'inclusion est le 12-Bromotricosane.

Le travail de MEAKINS permet de formuler plusieurs remarques intéressantes :

dans le cas du 1-10 dibromodécane, on observe une absorption relativement intense, ce qui conduit à penser que les groupements $C - Br$ en bout de chaîne s'orientent indépendamment du reste de la molécule.

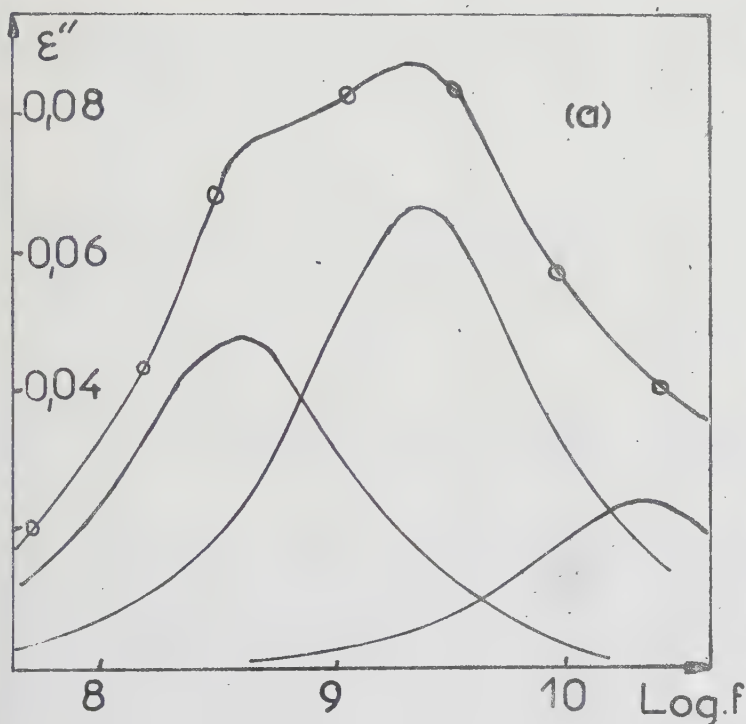
si l'on change la longueur d'une chaîne (de C_{17} à C_{35}), contenant un groupement cétone intermédiaire, le temps de relaxation observé a sensiblement la même valeur, ce qui laisse supposer qu'il y a une interaction très faible entre le réseau d'urée et la partie de la molécule incluse fournie par les groupements CH_2 . Les phénomènes de relaxation observés sont alors attribués à la réorientation de la molécule incluse ou du groupement polaire dans les canaux constitués par les molécules d'urée.

des études effectuées à différentes températures (entre $20^{\circ}C$ et $-76^{\circ}C$) montrent que l'absorption se déplace vers les basses fréquences sans qu'il y ait, selon les termes employés par MEAKINS, "une séparation claire en différentes bandes d'absorption" (Cf figure III-8-a et b pour le 12-Bromotricosane

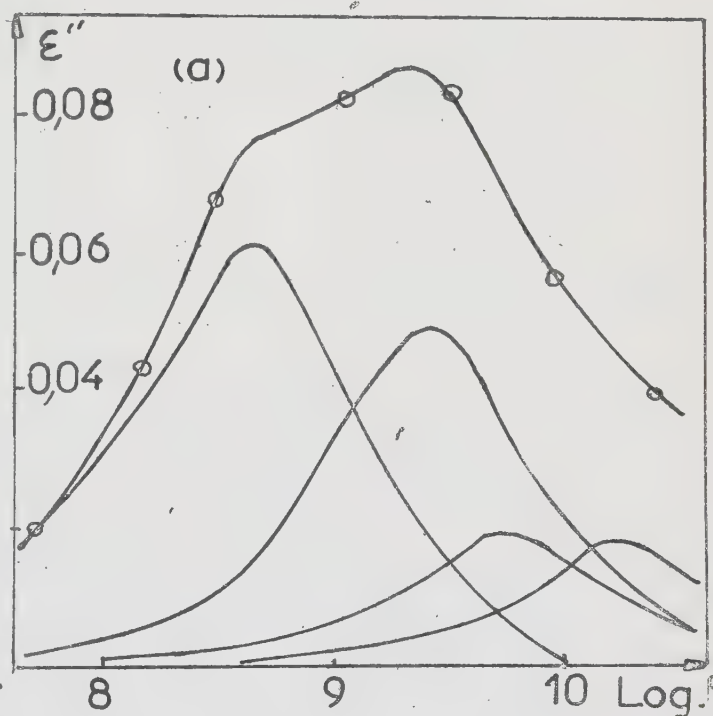
Variations avec la température de la partie imaginaire de la permittivité complexe de deux clathrates d'urée

Clathrate de 12 Bromotricosane-urée

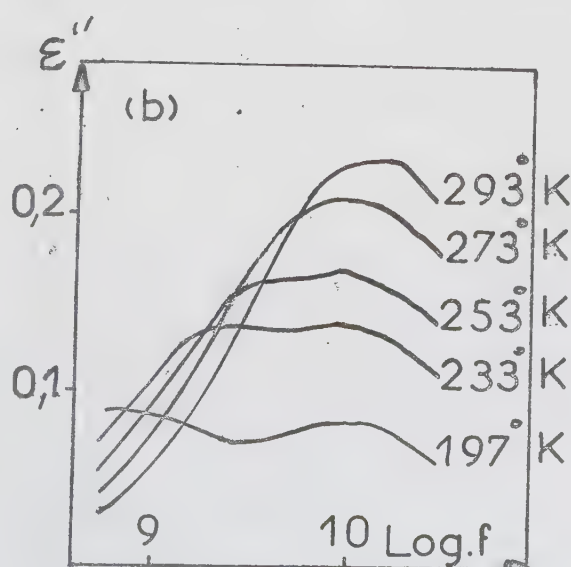
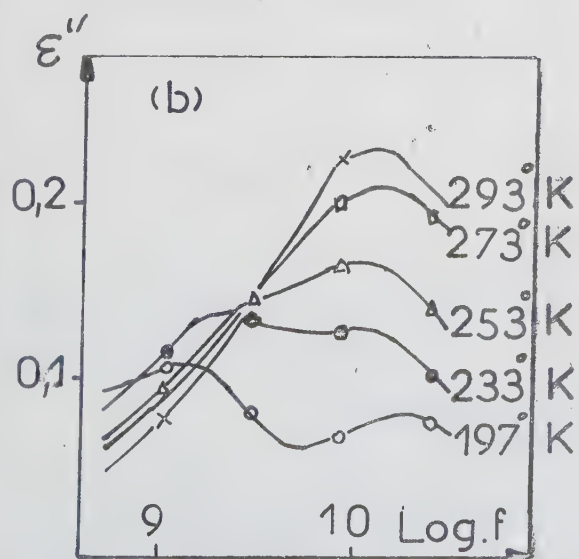
Décomposition proposée par
MEAKINS



Décomposition proposée par
LAURITZEN



Clathrate de 16 Hentriacontanone-urée



Courbes Expérimentales

Courbes Théoriques

Fig III 8

et le 16-Hentriacontanone respectivement).

afin d'analyser les propriétés de ces clathrates dans le cas d'une inclusion déterminée (12 Bromotricosane), MEAKINS propose de décomposer le spectre obtenu à 20°C en trois domaines élémentaires à temps de relaxation unique (figure III-8-a). Compte tenu de la structure des canaux d'urée, on peut penser que chaque dipôle possède 6 positions d'équilibre, le diagramme d'énergie potentielle étant symétrique. De façon très qualitative, MEAKINS indique que chacun des temps de relaxation doit correspondre alors à une transition d'un dipôle entre deux puits adjacents.

Les travaux de MEAKINS ont été repris et complétés par LAURITZEN (1958). Celui-ci n'a pas effectué d'expériences supplémentaires, mais s'est efforcé "d'étayer" par diverses considérations théoriques le point de vue qualitatif développé par MEAKINS.

L'idée de base était de tenir compte de la structure géométrique des canaux d'urée de façon à établir un diagramme d'énergie potentielle pour les dipôles et d'examiner les conséquences de l'allure de ce diagramme sur les quantités mesurées (temps de relaxation, polarisation, ...).

b) Modèle de LAURITZEN (1958)

LAURITZEN ne s'est intéressé qu'à deux des exemples étudiés expérimentalement par MEAKINS, l'inclusion étant soit le 12 Bromotricosane, soit le 16 Hentriacontanone.

Afin d'évaluer le champ cristallin agissant sur ces molécules, l'auteur rappelle la structure des canaux d'urée telle qu'elle a été décrite précédemment. Si l'on appelle z l'axe d'un canal, les molécules à longue chaîne étant en contact de VAN der WAALS, la rotation d'un Brome ou d'un groupement C - O pour une molécule donnée s'effectue toujours dans le même plan, $z = \text{constante}$. La position du groupement polaire est alors définie par les coordonnées polaires (ρ, z, ϕ); ρ étant constant, le potentiel intermoléculaire d'interaction peut s'écrire simplement $V(z, \phi)$. En première approximation on l'assimile au potentiel intermoléculaire de VAN der WAALS (on néglige notamment les forces d'interaction dipôle-dipôle). Compte tenu de considérations géométriques :

$$V(z, \phi) = V(z + n \cdot 1,83 \text{ \AA}, \phi + n \cdot 60^\circ) \quad n \text{ entier}$$

$$V(z, \phi) = V(-z, -\phi)$$

Il suffit donc d'étudier V pour des valeurs de z comprises entre 0 et le 1/12ème du pas du réseau.

Les calculs sont effectués en supposant que la rotation a lieu dans un plan de cote $z_0 = 0$; on évalue alors $V(\phi)$ en tenant compte essentiellement du recouvrement possible entre la sphère de VAN der WAALS du groupement polaire de la molécule incluse et les sphères de VAN der WAALS des atomes du réseau d'urée. On utilise pour cela les deux expressions :

$$(a) \quad V(r) = C [0,5 (r_0/r)^{12} - (r_0/r)^6]$$

$$(b) \quad V(r) = C (\text{recouvrement en volume des sphères de VAN der WAALS})$$

r désigne la distance entre deux atomes, r_0 la somme des rayons de VAN der WAALS de ces deux atomes.

En utilisant (PAULING - 1948) des rayons de VAN des WAALS de 1,4 Å, 1,5 Å, 1,2 Å et 2,0 Å respectivement pour l'oxygène, l'azote, l'hydrogène et le groupe méthyl, et en supposant que la distance de O ou Br à l'axe du canal soit de 1,67 Å, LAURITZEN, obtient respectivement (figure III-9) les courbes I_a , I_b et II_a , II_b (formules a et b). L'auteur pense qu'il suffit d'effectuer le calcul dans le plan $z_0 = 0$; il signale d'autre part, que les atomes d'oxygène et de brome de la molécule incluse risquent de distordre le réseau mais il apparaît très difficile de tenir compte de ce fait dans le développement des calculs.

L'auteur justifie ensuite le choix d'une interaction de type VAN der WAALS. Des considérations de symétrie et surtout d'ordre de grandeur font qu'on peut négliger l'énergie potentielle liée au champ moyen F créé par les dipôles du réseau de l'urée. De même, les dipôles des molécules à longue chaîne sont suffisamment éloignés les uns des autres pour qu'on puisse négliger l'interaction entre ces dipôles.

La configuration du potentiel dans un plan $z_0 = 0$ montre qu'il peut exister six positions d'équilibre pour le rotateur.

Soient $N_1, \dots, N_6$ la population de ces sites, k_{ij} désignant la probabilité de saut d'un site i vers un site j , avec

$$k_{ij} = A \exp \left[- (W_{ij} - V_i) / kT \right] \text{ si } i \text{ et } j \text{ sont adjacents}$$

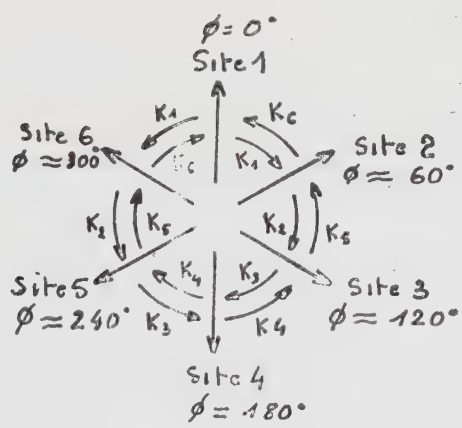
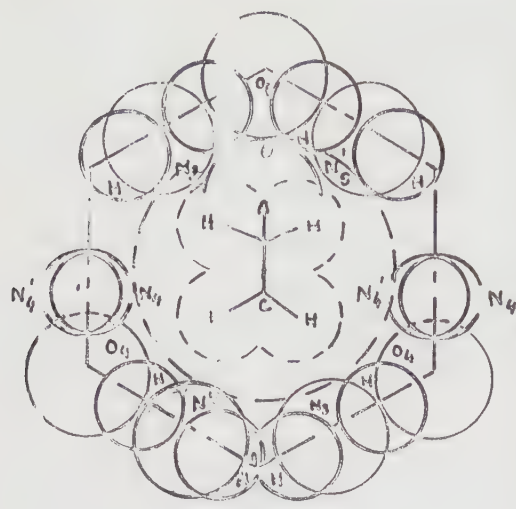
$$= 0 \text{ si } i \text{ et } j \text{ sont des sites non adjacents}$$

Les variations des populations dans le temps sont reliées aux populations et aux probabilités de transition par :

$\frac{dN_1}{dt}$	$-2k_1$	k_6	0	0	0	k_6	N_1
$\frac{dN_2}{dt}$	k_1	$-(k_2 + k_6)$	k_5	0	0	0	N_2
$\frac{dN_3}{dt}$	0	k_2	$-(k_3 + k_5)$	k_4	0	0	N_3
$\frac{dN_4}{dt}$	0	0	k_3	$-2k_4$	k_3	0	N_4
$\frac{dN_5}{dt}$	0	0	0	k_4	$-(k_3 + k_5)$	k_2	N_5
$\frac{dN_6}{dt}$	k_1	0	0	0	k_5	$-(k_2 + k_6)$	N_6

Ce système différentiel étant établi, on peut obtenir (cf. 1ère partie) les valeurs des temps de relaxation et les polarisations correspondantes. Bien qu'on puisse traiter le problème dans le cas général, LAURITZEN montre que, compte tenu de la configuration du potentiel, on peut remplacer le diagramme à 6 puits par un diagramme à 5 puits (on supprime le puits le moins profond). Cette hypothèse se traduit par l'introduction d'une nouvelle

Intersection des sphères de
VINCENT ALLS avec un plan
 $Z_0 = 1$

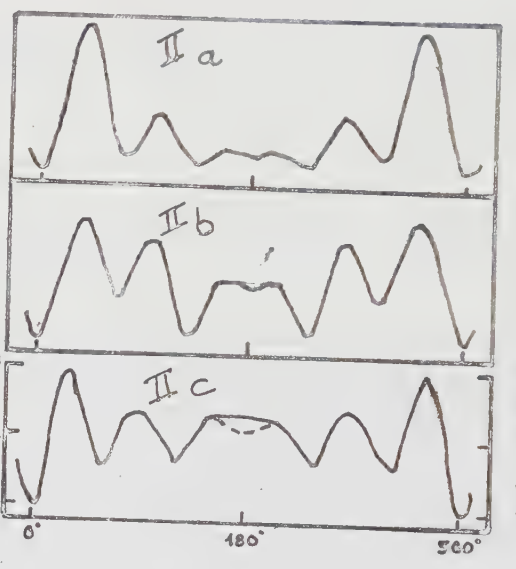
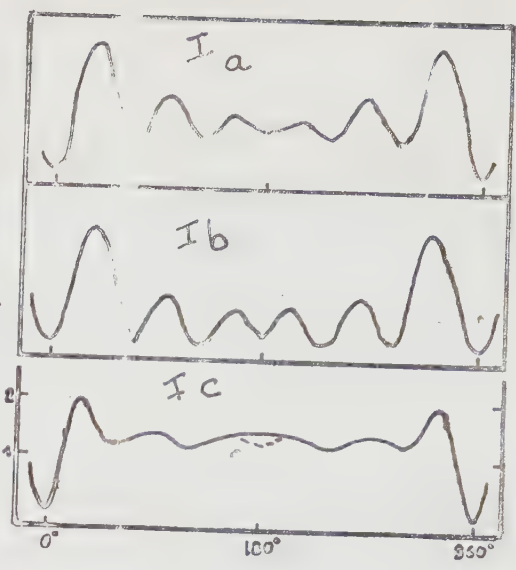


Rotateur plan à
six positions d'équilibre

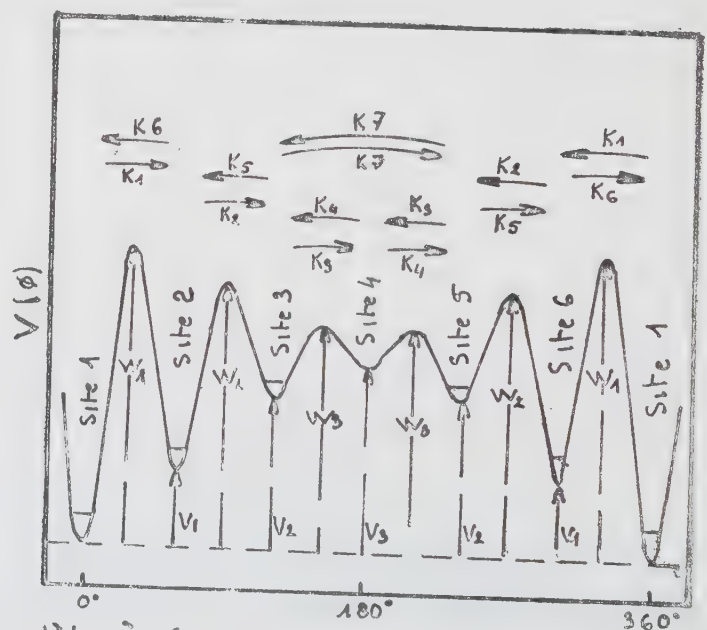
Fig III 9

Potentiel d'interaction (LAURITZEN)

(a) en $-Ar^{-6} + Br^{-12}$; (b) à partir du recouvrement; (c) à partir de
mes. diélectriques
des sphères.
 $V(\phi)$ (Kcal/mole) $V(\phi)$ unité arbitraire



12 BROMOTRICOSANE
16 HENTRIACONTANONE



Modèle à 6 puits de potentiel

probabilité de saut k_7 du site 3 au site 5 (figure III-9) alors qu'on annule les quantités k_3 et N_4 , ce qui entraîne l'existence de quatre temps de relaxation au lieu de cinq. Comme les grandeurs moléculaires obtenues (temps de relaxation, ...) peuvent être reliées aux quantités macroscopiques mesurées moyennant une hypothèse sur la valeur du champ interne, on peut donc comparer théorie et expérience. Pour cela, LAURITZEN cherche un ensemble de probabilités de transition ($k_1 \dots k_7$) qui fournisse un ensemble de temps de relaxation et de polarisation tels que le spectre hertzien ainsi prévu concorde avec le spectre expérimental. Les barrières de potentiel obtenues par ce procédé conduisent à un diagramme de potentiel schématisé en I_c (figure III-9) lorsque le groupement polaire est dû à un groupement $C - O$ de l'inclusion ou au groupement $C - Br$ de celle-ci (II-c). On constate que la forme du diagramme de potentiel est voisine de celle obtenue théoriquement. Dans le cas où l'inclusion est le 16 hentriacétanone, on peut répéter cette opération entre $+20$ et $-76^\circ C$ car MEAKINS a effectué des mesures dans cet intervalle de température. Pour que les courbes théoriques prévues ne s'éloignent pas trop des courbes expérimentales, il faut supposer une contraction du réseau ; il devrait résulter de celle-ci une augmentation des barrières de potentiel de 36% pour une variation de température d'environ $100^\circ C$. Comme le remarque LAURITZEN, bien que l'intervalle de température utilisé ne soit pas très grand, l'accord entre la théorie et les résultats expérimentaux tend à être de moins en moins bon lorsque la température diminue.

D'un point de vue général la démarche consistant à prévoir le potentiel d'interaction entre la molécule incluse et les molécules du canal d'urée en sommant les différentes interactions atome-atome (supposées connues et données par un potentiel de LENARD-JONES) nous semble particulièrement intéressante et nous l'utiliserons. Par contre, ce qui nous apparaît plus critique est la manière dont est effectuée la comparaison entre la théorie et les résultats expérimentaux. En effet, LAURITZEN cherche empiriquement un ensemble de valeurs des probabilités de saut (k_1, k_2, k_5, k_6, k_7) tel que les courbes correspondantes obtenues pour ϵ' soient compatibles avec les courbes expérimentales. Or on peut trouver plusieurs tels ensembles et ceci d'autant mieux que la température est plus élevée, c'est-à-dire que les temps de relaxation sont plus proches et les domaines plus imbriqués. D'autre part, LAURITZEN indique que la forme du diagramme de potentiel que l'on peut obtenir à partir de ces valeurs des k est "voisine" de celle que l'on prévoit théoriquement. Il faut bien remarquer que cette comparaison est effectuée en utilisant le paramètre le moins sensible (la hauteur des barrières de potentiel).

Remarquons encore que certaines hypothèses de LAURITZEN peuvent conduire à un diagramme de potentiel qui peut être erroné :

a) le choix d'une formule pour le potentiel d'interaction atome-atome conditionne le diagramme donnant les barrières de potentiel :

LAURITZEN utilise un potentiel de la forme :

$$V(r) = C [0,5 (r_0/r)^{12} - (r_0/r)^6]$$

où r_0 désigne la somme des rayons de VAN der WAALS des atomes interagissants ; il ne tient donc pas compte du fait que C est une constante qui dépend du couple d'atomes choisis.

b) LAURITZEN ne fait pas intervenir les interactions entre la molécule incluse et les atomes de carbone des molécules d'urée.

c) tous ces calculs ont été effectués en supposant que le groupement polaire est toujours dans un même plan du canal d'urée (plan $z_0 = 0$), perpendiculaire à l'axe du canal et passant par trois oxygènes.

d) les mesures de MEAKINS ont été effectuées en hyperfréquence, où la précision que l'on peut obtenir est médiocre. Comme le nombre de points expérimentaux est relativement faible, une erreur sur l'un de ces points peut conduire à une décomposition en domaines élémentaires très différente de celle proposée par ces auteurs.

e) pour reprendre les termes de LAURITZEN : en l'absence de connaissances détaillées sur la variation en température des $\epsilon''(\omega)$, le choix de la valeur du facteur préexponentiel A du temps de relaxation "est un pari".

f) LAURITZEN pense qu'il y a vraisemblablement une contraction du réseau avec la température. Il est cependant difficile de l'apprécier car, selon lui, les données expérimentales sont insuffisantes pour déterminer les valeurs des probabilités de transition à une température donnée.

g) il remarque que dans certains cas le modèle proposé conduit à obtenir des barrières de hauteur faible par rapport à kT ; donc les équations reliant probabilité de saut et énergie potentielle (cf paragraphe III-2-b) sont inexactes.

h) il semble difficile, au moins en première analyse, de tenir compte des déformations éventuelles de la cage entourant la molécule incluse.

i) enfin, bien que la démarche permettant d'obtenir les polarisations soit correcte, il semble qu'il se soit glissé dans l'article quelques erreurs d'impression concernant les expressions des polarisations partielles, car leur somme n'est pas égale à la polarisation statique.

c) Travaux de Madame JAFFRAIN (1968, 1969)

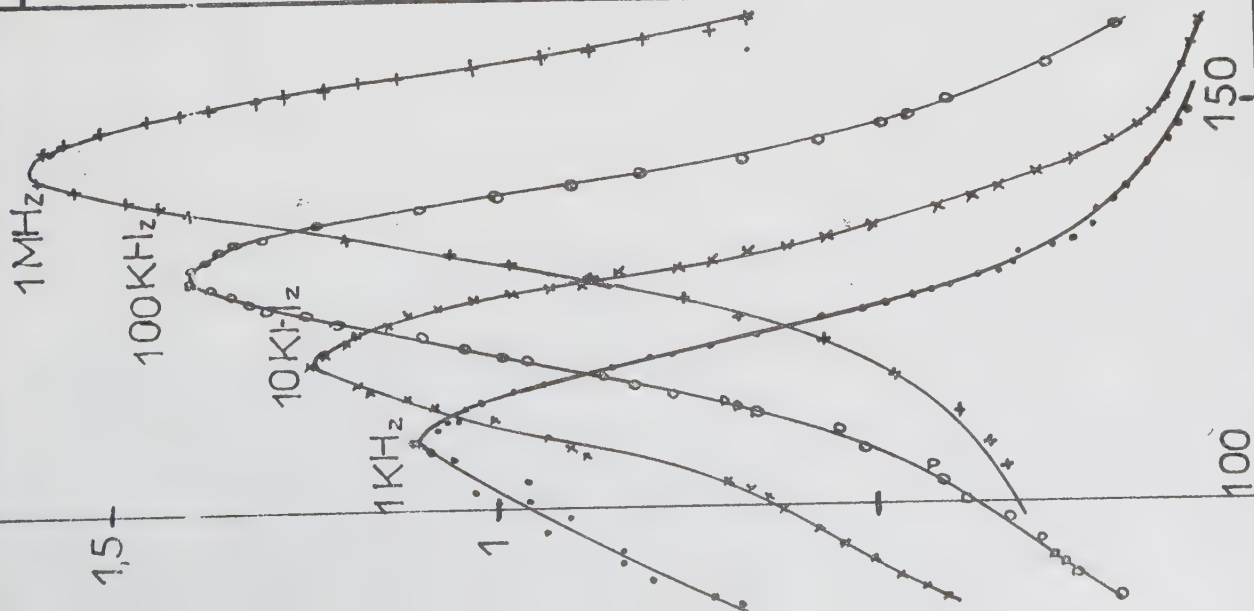
Lorsque l'inclusion est du 12 bromotricosane, on observe dans l'intervalle de température (-193 , -20°C) et dans la bande de fréquence utilisée (10^2 - 10^6Hz), trois domaines d'absorption α , β , γ (figure III-10). Les énergies d'activation correspondantes ont pour valeur $U_\alpha = 0,23\text{ eV}$, $U_\beta = 0,40\text{ eV}$, $U_\gamma = 0,16\text{ eV}$.

Dans le cas où l'inclusion est de l'alcool cétylique ou le diol correspondant, les courbes d'absorption ne sont plus à temps de relaxation unique (figure III-12). Pour l'alcool il semble qu'il existe au moins deux temps de relaxation.

Dans le cas du 3 hexadécanone, Mme JAFFRAIN a mis en évidence un domaine principal d'absorption (fig. III-11).

On peut remarquer que les pertes sont très faibles dans tous les exemples considérés. D'autres mesures effectuées sur des clathrates constitués avec divers inclusions (acide palmitique, 16 hentriacontanone ...) n'ont pas conduit à des résultats exploitables dans cette bande de fréquence par suite de la sensibilité relativement réduite des techniques de pont employées.

Il apparaît donc, qu'à part le travail récent de Madame JAFFRAIN,



Clathrate de 3 Hexadécane-urée

Clathrate de 12 Bromotricosane-urée

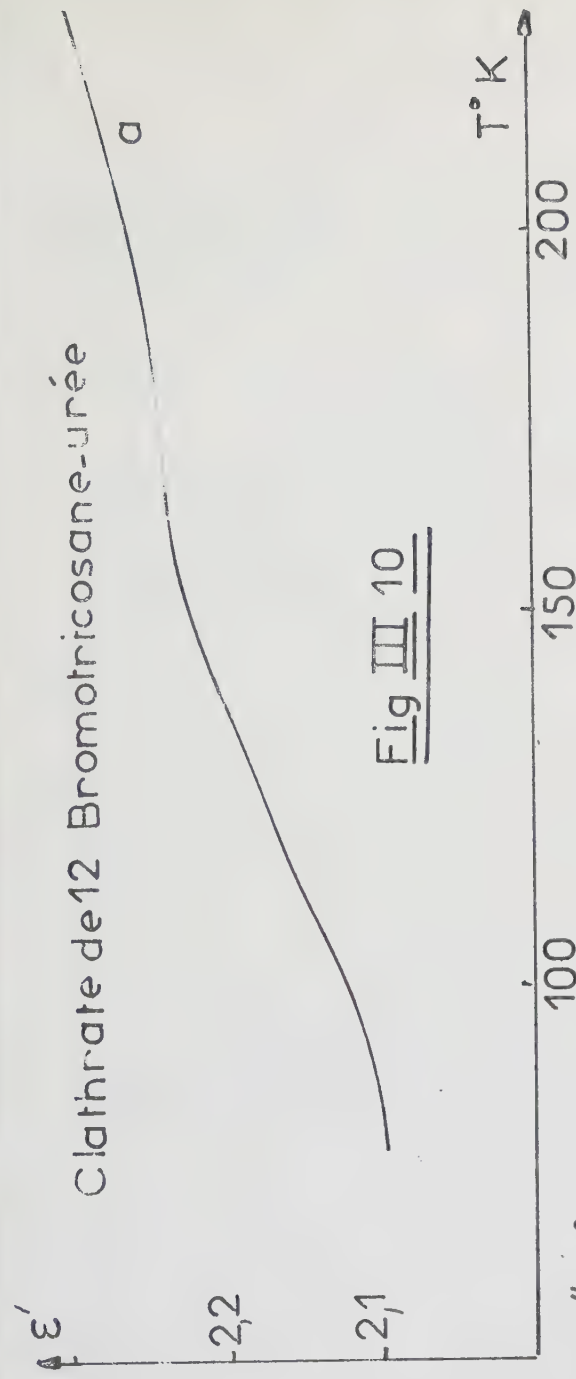
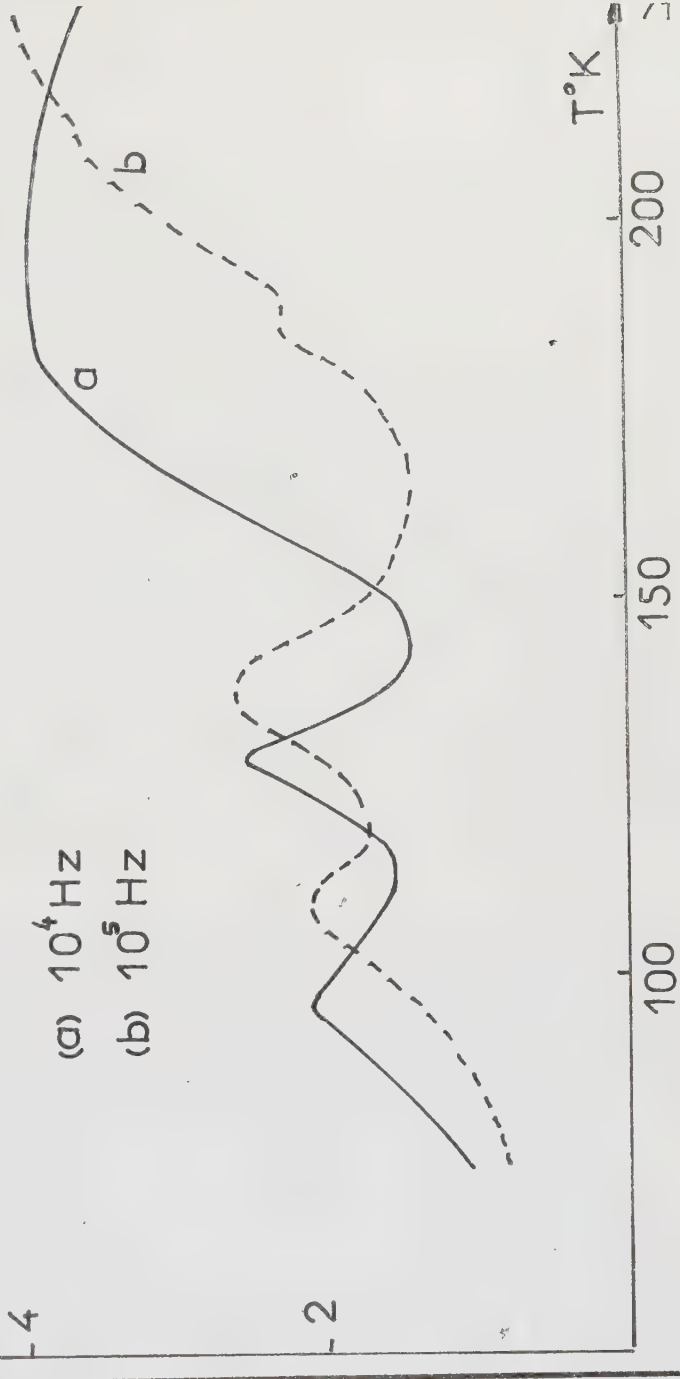
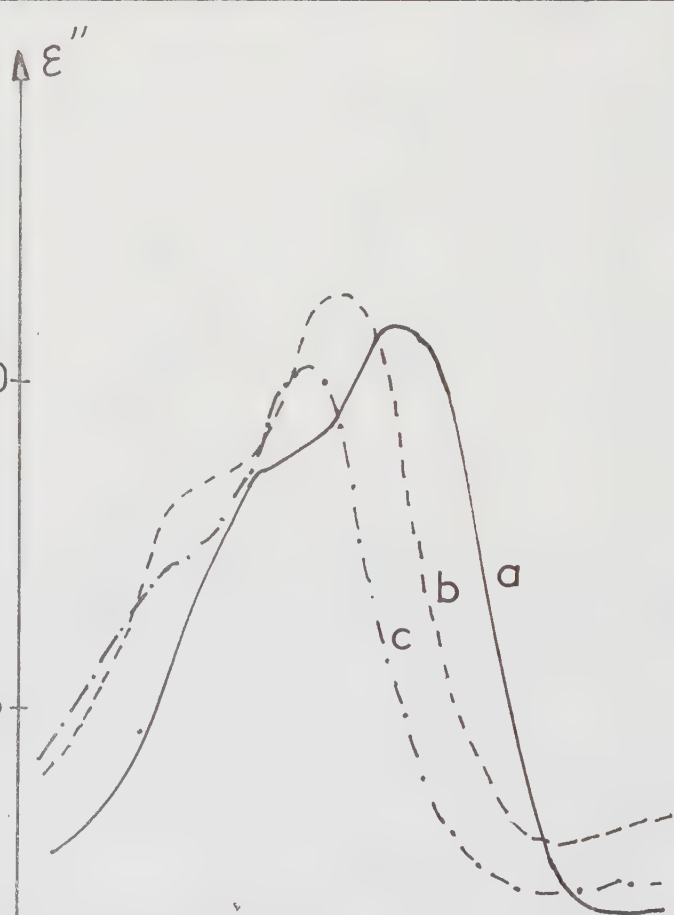
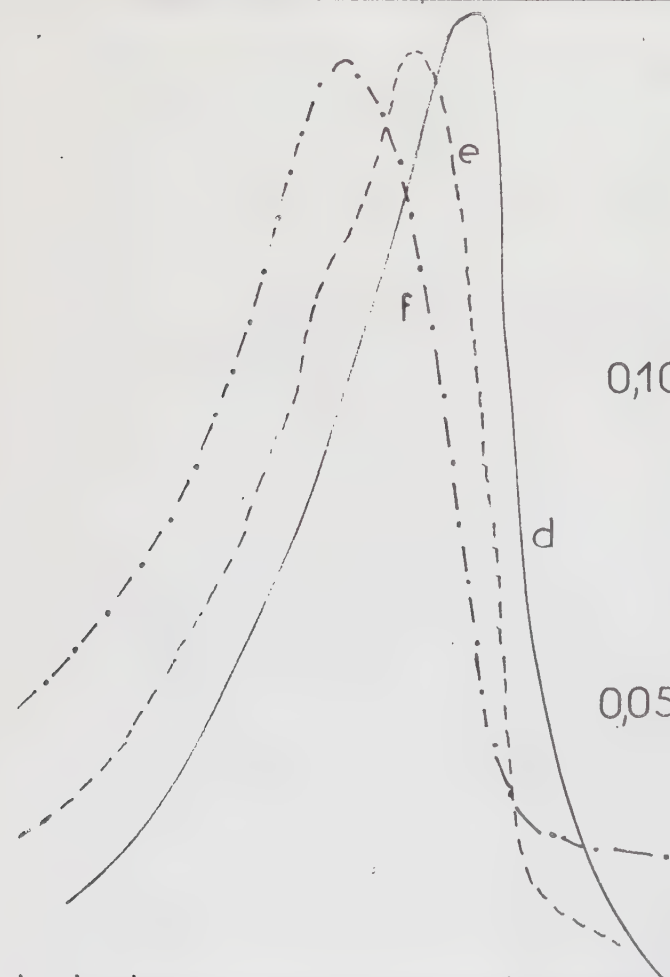
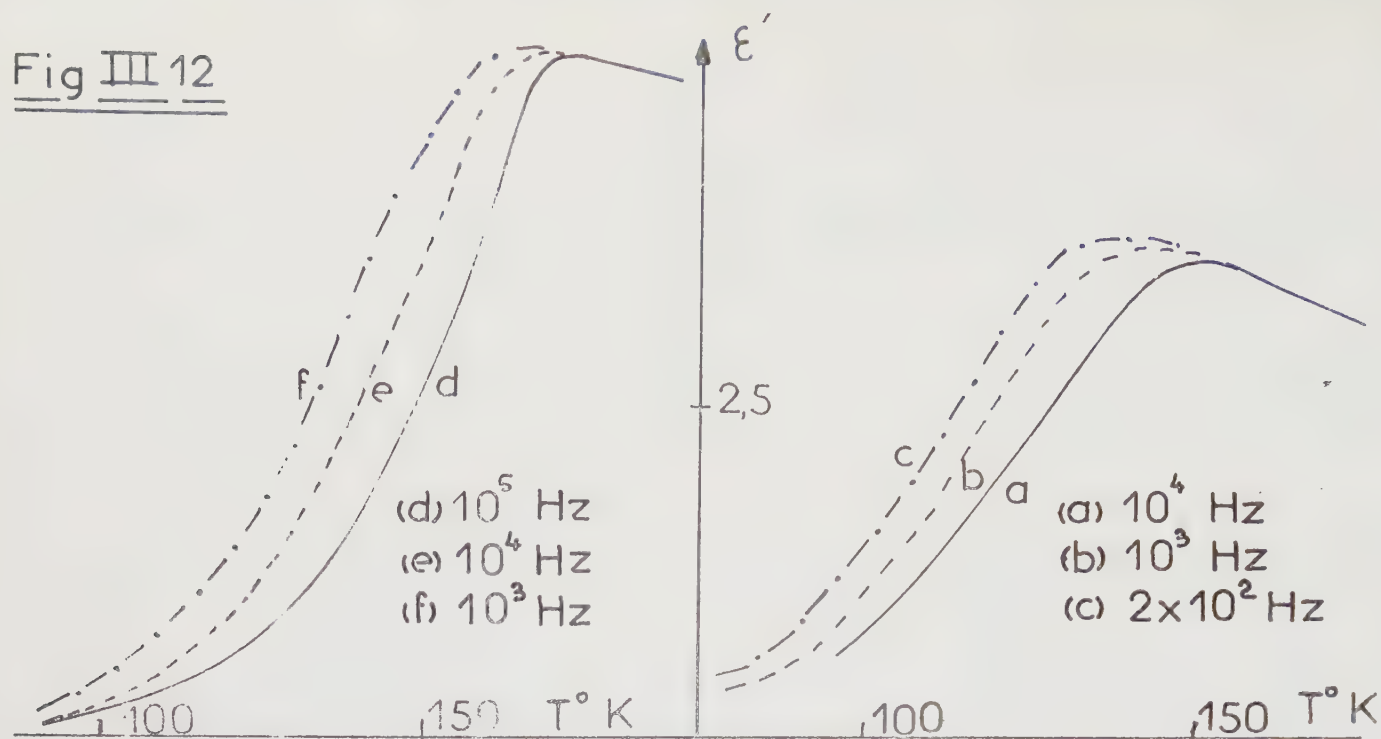


Fig III 10

$\epsilon'' \cdot 10^2$





Variations avec la température
de la permittivité d'un clathrate
d'Hexadécanediol-urée

Variations avec la température
de la permittivité d'un clathrate
d'Hexadécanol-urée

les études ont été essentiellement effectuées en haute température. Si un modèle intéressant a été proposé pour expliquer les résultats obtenus, il semble difficile d'en vérifier la validité, car il est alors nécessaire d'effectuer la décomposition en domaines élémentaires de la courbe d'absorption obtenue.

CONCLUSION

L'examen des travaux déjà effectués concernant les clathrates d'urée, a montré que le seul modèle proposé a été bâti à partir de résultats expérimentaux très partiels obtenus, en haute fréquence, sur un nombre restreint de composés. Pour l'édifier LAURITZEN a eu recours à une décomposition des spectres hertziens en supposant l'existence d'un certain nombre de phénomènes de polarisation à temps de relaxation unique (hypothèse qui apparaît peu justifiée si l'on examine les résultats obtenus, en plus basse fréquence, par Madame JAFFRAIN). Nous avons vu, d'autre part, que la validité du modèle proposé était susceptible d'être remise en question étant donné, d'une part, que la comparaison entre théorie et expérience avait été effectuée sur les grandeurs les moins "sensibles" et que, d'autre part, il existait certaines lacunes dans le calcul du potentiel d'interaction. On conçoit a priori que le potentiel soit une grandeur importante ; nous montrerons que c'est en fait la quantité déterminante tant au point de vue du nombre de temps de relaxation que de leurs valeurs respectives.

C'est pourquoi nous nous sommes proposé d'étudier un nombre assez grand de composés (y compris ceux utilisés par MEAKINS), en employant la méthode des thermocourants de dépolarisation qui, par la nécessité d'opérer à basse température, permet d'obtenir la meilleure séparation possible des diverses contributions à la polarisation totale, puis de comparer les grandeurs ainsi obtenues expérimentalement à celles déduites du calcul du potentiel d'interaction, reconsidéré et complété.

- 3. CHOIX DES SUBSTANCES - PREPARATION

Il n'est pas possible d'emprisonner n'importe quel type de molécule dans le réseau d'urée et de constituer un composé d'inclusion stable. Depuis leur découverte en 1940, de nombreuses études concernant la préparation et la stabilité de ces composés ont été entreprises : elles sont maintenant suffisamment avancées pour qu'on puisse en dégager différents points essentiels :

- certaines molécules ont des dimensions supérieures à celles de la section du canal et ne peuvent donc entrer dans le réseau de l'urée (exemple : benzène).

- pour une série homologue il existe une dimension minimale (quant à la longueur de la chaîne) nécessaire pour qu'il y ait formation du complexe.

- certaines limitations sont liées à l'existence de groupements latéraux dans la chaîne de la molécule incluse.

- un groupement polaire en fin de chaîne distord moins le réseau d'urée que s'il est lié à un carbone non terminal.

- la présence de certains groupements non saturés en bout de chaîne peut être à l'origine d'une diminution de la stabilité des composés.

La préparation, ainsi que certaines analyses, s'effectuent en utilisant différents solvants (FETTERLY, 1959 - KOBE et DOMASK 1952 et 55 SCHLENK, 1952 - SWERN, 1957 - TRUTTER, 1966). Le plus utilisé est le méthanol car il dissout l'urée et, très souvent, l'inclusion ; on utilise alors des solutions contenant un excès d'urée.

Pour vérifier qu'après sa préparation le produit est bien clathraté on peut effectuer une analyse aux rayons X, ou tracer un spectre IR et le comparer à celui de l'urée. On peut ensuite se demander quelles sont les inclusions les plus souhaitables :

a) Il paraît tout d'abord intéressant de reprendre les composés contenant le 12 bromotricosane et le 16 hentriacontanone, essentiellement parce que ce sont ceux qui ont été étudiés initialement par MEAKINS et que le travail de LAURITZEN est axé sur l'analyse des résultats expérimentaux obtenus avec les clathrates d'urée contenant ces inclusions. On peut s'attendre, a priori, à ce que ces résultats expérimentaux constituent un complément de ceux obtenus par MEAKINS. En effet, les températures utilisées par MEAKINS sont relativement élevées et les temps de relaxation obtenus sont alors très courts. Au contraire, les temps de relaxation mesurables par la méthode des courants de dépolarisation sont très longs et les températures que nous serons amenés à utiliser seront donc beaucoup plus basses. Ceci apparaît d'ailleurs comme un avantage, car on doit s'attendre à ce que les différents domaines d'absorption soient plus dissociés.

On peut calculer les longueurs respectives des deux molécules en les supposant non déformées.

On obtient respectivement :

$$\begin{aligned} \ell(12 \text{ bromotricosane}) &= 31,63 \text{ \AA} = 2 \times \text{pas du réseau} + 9,63 \text{ \AA} \\ \ell(16 \text{ hentriacontanone}) &= 41,68 \text{ \AA} = 3 \times \text{pas du réseau} + 8,68 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Ces longueurs ne sont donc pas des multiples du pas du réseau. Les molécules étant en contact de VAN der WAALS, le plan du groupement polaire n'a pas la même position pour toutes les molécules d'un même canal.

b) Cette dernière considération conduit tout naturellement à rechercher des molécules incluses dont les longueurs correspondent à des chaînes en C_7 , C_{16} , C_{24} c'est-à-dire un multiple du pas du réseau. L'hexadécane et les dérivés polaires correspondants sont particulièrement intéressants, la chaîne étant assez longue pour donner un composé stable. Les produits étudiés dans ce cas ont été les suivants : hexadécane, 1 et 3 hexadécanol, acide palmitique, bromo, chloro et iodo hexadécane, 3 hexadécanone.

Il faut évidemment joindre à cette liste l'urée pure (non clathratée) afin de pouvoir effectuer les comparaisons suivantes :

- urée clathratée et non clathratée.
- chaîne de l'inclusion possédant ou non un groupement polaire.
- inclusions dont la chaîne a une longueur différente mais le même groupement polaire.
- groupement polaire différent pour une même longueur de chaîne
- groupement polaire en bout de chaîne, ou non.
- groupement polaire constitué, ou non, par une liaison hydrogène.

Les substances utilisées sont les mêmes que celles employées par Madame JAFFRAIN pour l'étude des spectres hertziens en basse fréquence. Celles-ci* sont obtenues par recristallisation d'une solution d'urée et de la molécule à inclure dans du propanol.

Pour vérifier qu'après sa préparation le produit est bien clathraté, plusieurs types de test sont effectués :

- une analyse aux rayons X^{*)} : les spectres obtenus sont caractéristiques de l'urée hexagonale ; dans le cas où la longueur de la molécule incluse est voisine du pas du réseau, on observe une surstructure.
- une comparaison des spectres ^{**) I.R.} obtenus pour l'urée tétragonale et l'urée hexagonale (clathrate) ; dans le dernier cas, on sait identifier les bandes d'absorption caractéristiques de la molécule incluse.
- un autre type de test plus grossier consiste à peser la substance avant et après décomposition.

II - 4. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les thermocourants de dépolarisation observés pour les divers clathrates d'urée étudiés, présentent généralement plusieurs maximums pour des températures T_M (cf tableau III-2) qui peuvent être fort différentes.

On peut remarquer que certains pics se situent à des températures inférieures à celles de l'azote liquide. La source froide utilisée dans ce cas est alors l'hélium liquide et les expériences sont faites dans un cryostat ; l'échantillon est alors sous vide et son refroidissement est assuré par l'intermédiaire d'une pièce mobile qui assure (ou non) une conduction thermique entre la source froide et le porte échantillon ; sur celui-ci est placé une résistance chauffante permettant de fournir un débit de chaleur constant, ce qui permet d'obtenir une remontée de la température sensiblement linéaire. Les expériences faites avec l'azote liquide comme source froide, sont faites dans une enceinte remplie d'un gaz inerte sous pression. Nous avons vérifié, sur quelques exemples convenablement choisis, que pour des pics situés au-dessus de la température de l'azote liquide, les résultats obtenus par les deux techniques étaient concordants.

Examinons maintenant les résultats obtenus pour chaque clathrate étudié.

1) 12 BROMOTRICOSANE $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{10} \text{CH Br} (\text{CH}_2)_{10} \text{CH}_3$

Les figures III-13 et III-14 montrent l'existence de quatre pics groupés deux à deux au-dessus et au-dessous de la température de l'azote liquide. Ils sont dissociables expérimentalement (par polarisation ou décharge partielle).

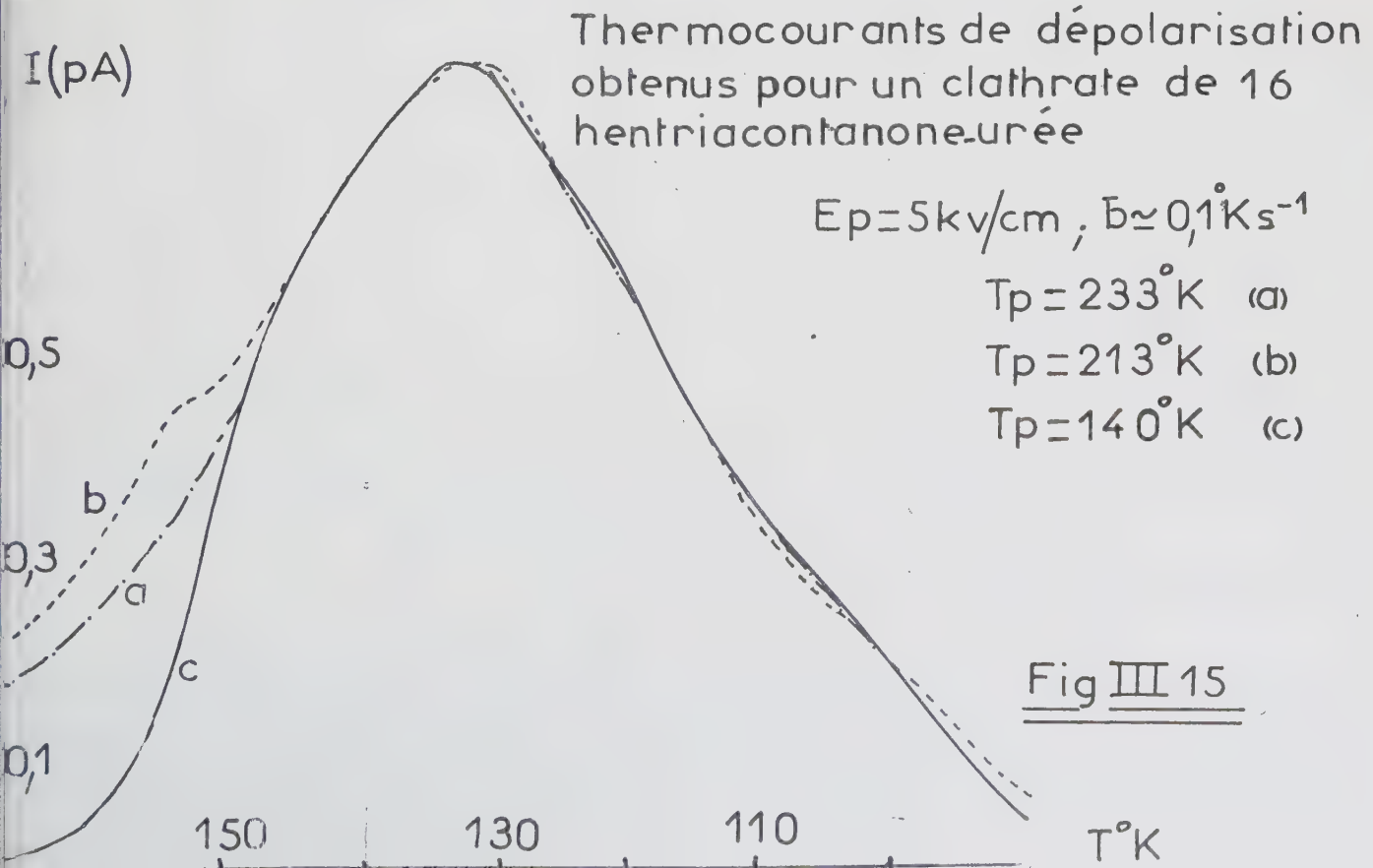
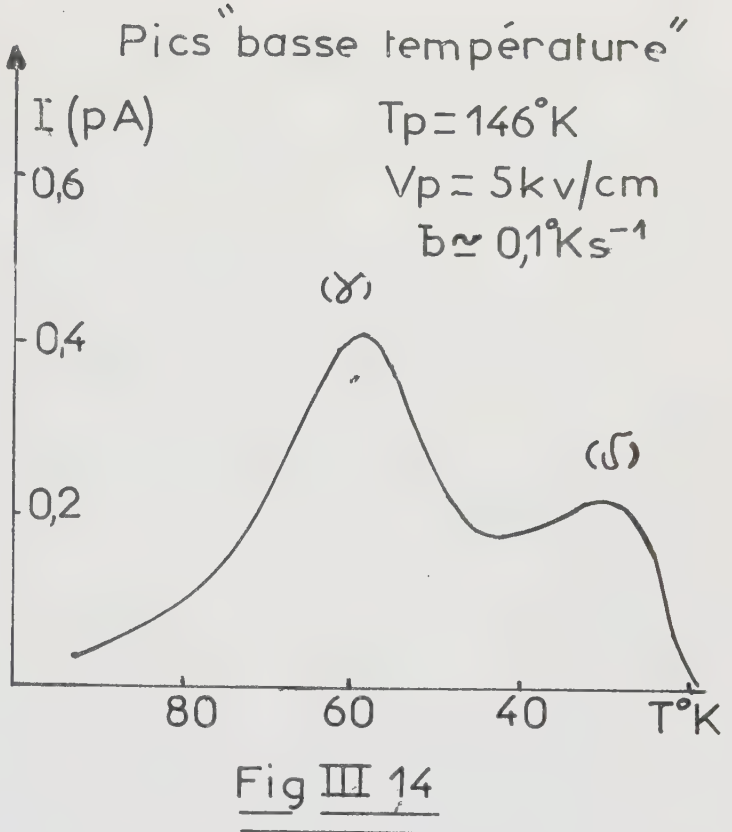
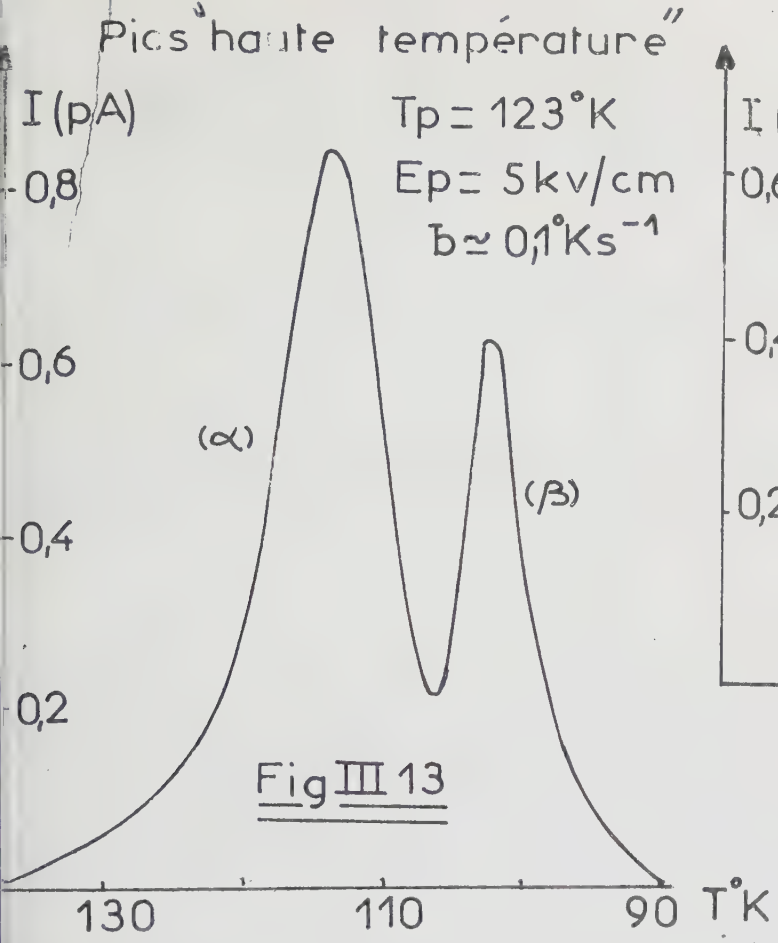
(*) Ces substances ont été préparées et testées (diagramme aux rayons X) par Monsieur SIEMONS, Maître Assistant à l'Institut National Agronomique

(**) Les spectres I.R. ont été obtenus par Madame JAFFRAIN Maître Assistante à la Faculté des Sciences de Paris

Tableau III 2 Températures des maximums des pics decourant de dépolarisation

12 BROMOTRICOSANE		77,5		Azote			
Fig III 13.14)		↓113	↓102	↓59	↓30	<14	
250	200	150	100	50			
16 HENTRIACONTANONE							
Fig III 15)		↓133	↓100				
250	200	150	100				
BROMOHEXADECANE							
Fig III 16.17.18)		155↓	↓130↓	↓113	↓70		
250	200	150	100	50			
CHLOROHEXADECANE							
		↓149					
250	200	150	100	50			
IODOHEXADECANE							
		↓159					
250	200	150	100	50			
3 HEXADECANONE							
Fig III 19.20.21)		↓128	↓108	↓94	↓81		
250	200	150	100	50			
1 HEXADECANOL							
Fig III 22)		↓96					
		150	100	50			
3 HEXADECANOL							
Fig III 23.24)		↓126	↓110	↓93	↓66		
		150					
ACIDE PALMITIQUE							
Fig III 25)	↓230 très distribué						
		150					
non étudié entre les températures de l'hélium et de l'azote liquides.							

Thermocourants de dépolarisation obtenus pour un clathrate⁷⁷ de 12 bromotricosane-urée



Le seul qui soit monoénergétique est celui noté β (figure III-13) ($E = 0,41$ eV). Il existe un cinquième pic que nous n'avons pu mettre en évidence dans sa totalité et dont le maximum se situe au-dessous de 12°K . Son existence est décelée par le fait qu'il existe, à cette température, un courant transitoire notable.

De tels courants ont pu être observés (pour certains exemples) à la température de l'azote liquide ; des enregistrements à partir de la température de l'hélium liquide ont confirmé l'existence d'un pic "non totalement déchargé" à la température de l'azote liquide.

En ce qui concerne les polarisations relatives aux différents phénomènes on peut faire la remarque suivante : bien que les pics "haute température" (α, β) soient plus notables que les pics "basse température" (γ, δ), la polarisation correspondant aux pics α et β est voisine de celle correspondant aux pics γ et δ .

2) 16HENTRIACONTANONE $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$

La figure III-15 montre les enregistrements obtenus pour des températures de polarisation différentes (l'une d'elle étant voisine de T_M). Il est vraisemblable que l'enregistrement global rend compte de la superposition de plusieurs pics fortement imbriqués. Les tentatives d'analyse du pic global observé, soit en effectuant des décharges partielles, soit en utilisant des vitesses de remontée de la température différentes, n'ont pas abouti. Il faut remarquer que le fait de polariser à des températures différentes n'entraîne pas une variation sensible de la polarisation obtenue.

3) BROMOHEXADECANE $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{Br}$

La figure III-16 représente l'enregistrement global obtenu. Il faut remarquer que, dans ce cas, la polarisation relative au pic basse température est grande devant celles relatives aux pics haute température. Les figures III-17 et III-18 montrent les courants de dépolarisation "haute température" obtenus pour différentes températures de polarisation. On peut remarquer (courbes a et b de la figure III-17) que lorsque la température de polarisation diminue, la polarisation correspondante diminue, alors que la température de polarisation dans les deux cas est supérieure ou égale à celle du maximum du pic en plus haute température. Sur la figure III-17 c, on peut se rendre compte que l'amplitude du courant (obtenu pour une température de polarisation encore plus basse que pour les enregistrements a et b) a notablement diminué et que la forme de l'enregistrement ne peut être expliquée en invoquant la seule diminution du pic situé en plus haute température. Ceci semble indiquer que le pic haute température de l'enregistrement (a) ou (b) résulte de la superposition de plusieurs pics élémentaires. Ce fait est confirmé par l'enregistrement de la figure III-18, qui montre bien que le pic haute température (une fois isolé) résulte de la superposition d'au moins deux pics élémentaires.

4) 3 HEXADECANONE : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COCH}_2\text{CH}_3$

Pour ce composé nous avons mis en évidence cinq pics de relaxation. Le pic le plus haute température est celui représenté sur la figure III-19 ; il rend compte d'une polarisation importante. Les quatre autres pics sont groupés et relativement imbriqués (figure III-20). L'enregistrement (a) de la figure III-20, effectué à partir de la température de l'azote liquide, montre l'existence de

I (pA)

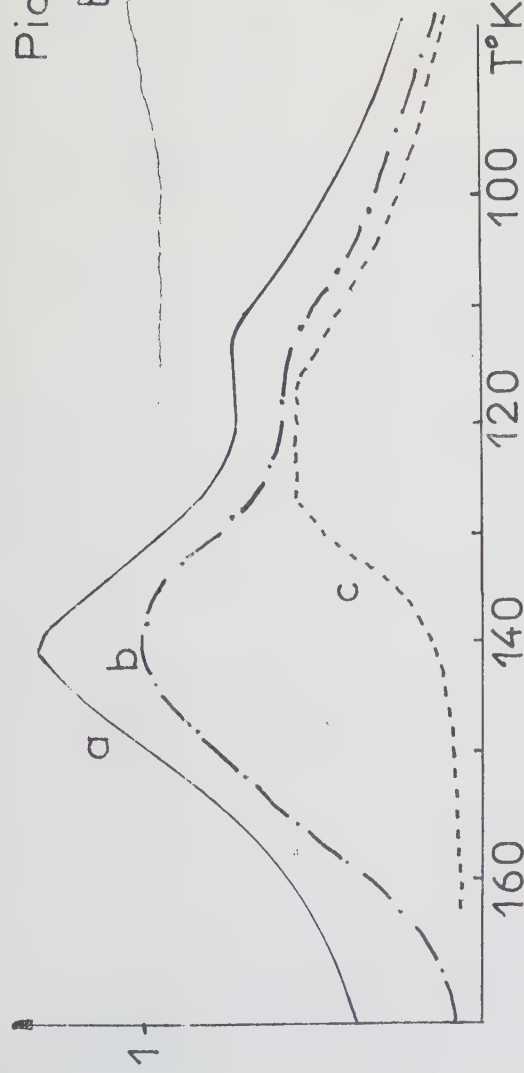


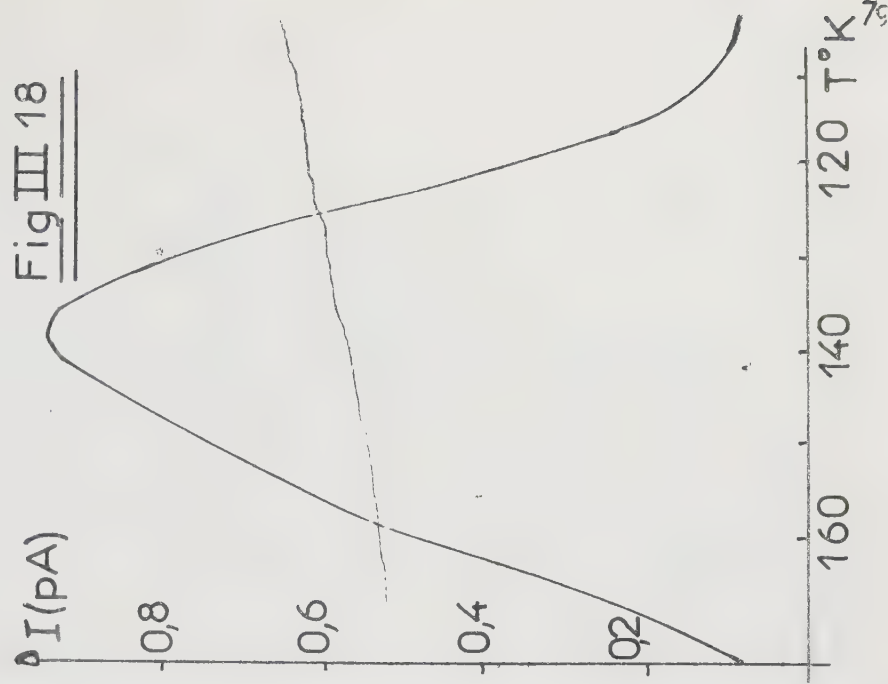
Fig III 17

Pics "haute température"
 $E_p = 5 \text{ kv/cm}$; $b \approx 0,1 \text{ Ks}^{-1}$

$T_p = 183^\circ \text{K}$ (a)
 $T_p = 142^\circ \text{K}$ (b)
 $T_p = 117^\circ \text{K}$ (c)

Isolément d'un pic "haute température"
 $E_p = 5 \text{ kv/cm}$; $T_p 163^\circ \text{K}$
 $b \approx 0,1 \text{ Ks}^{-1}$

Fig III 18



Enregistrement Global

$E_p = 10 \text{ kv cm}$ $T_p = 163^\circ \text{K}$ $b \approx 0,1 \text{ Ks}^{-1}$

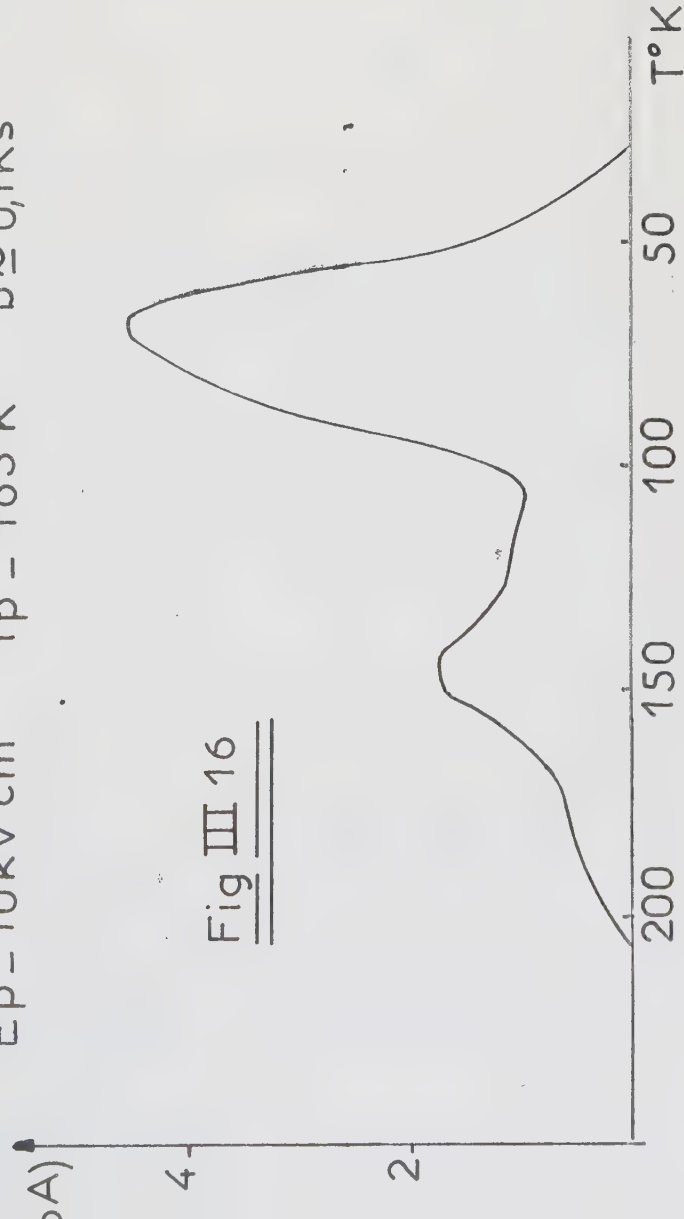


Fig III 16

$I(pA)$

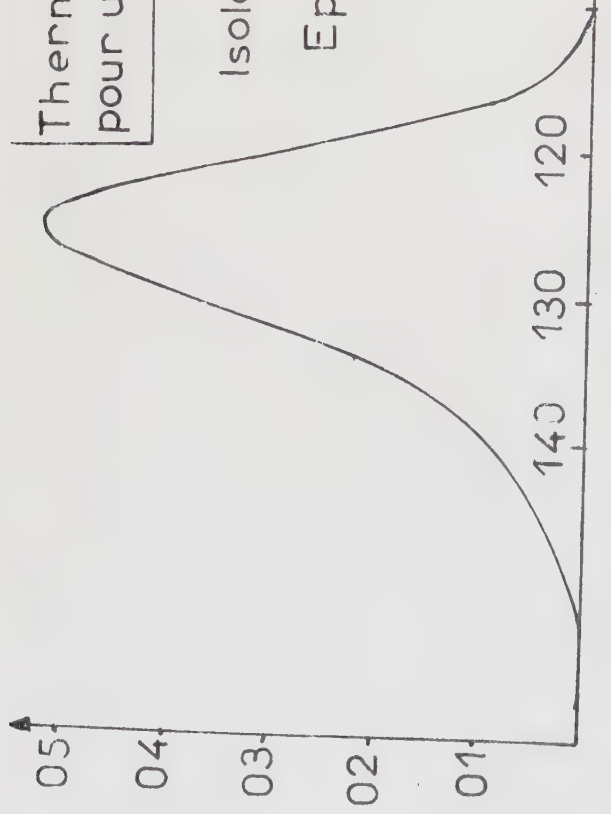


Fig III 21

Thermocourants de dépolarisation obtenus pour un clathrate de 3 hexadécane uneurée

"
Isolement d'un pic à basse température

$E_p = 5 kV/cm$ $T_p = 129^{\circ}K$ $b \approx 0,1^{\circ}K s^{-1}$

Ensemble des pics "basse température"

$I(pA)$

$E_p = 5 kV/cm$

$T_p = 130^{\circ}K$

$b \approx 0,1^{\circ}K s^{-1}$

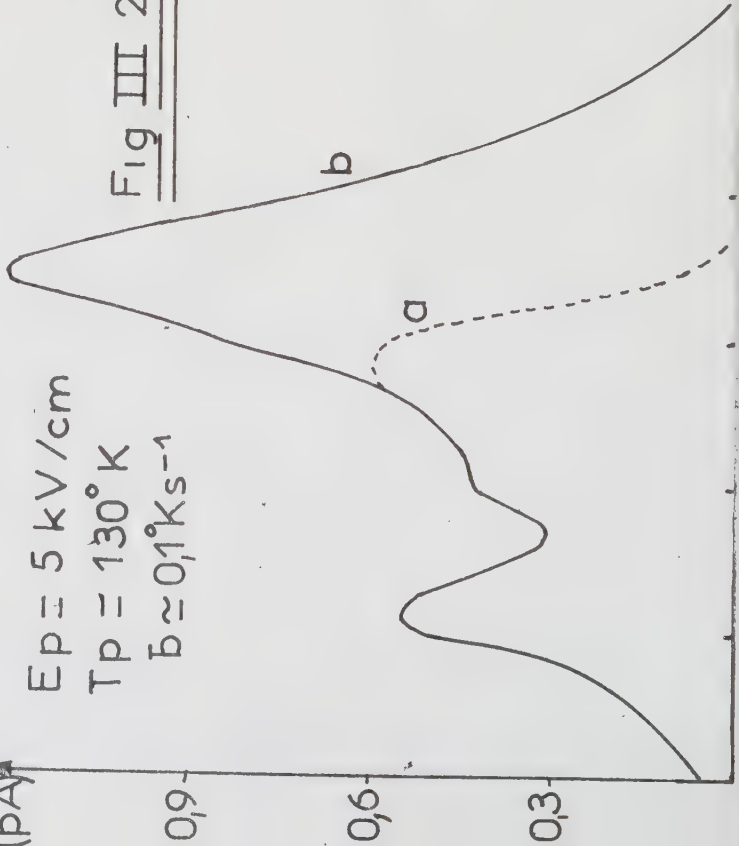


Fig III 20

$I(pA)$

Pic "haute température"

$E_p = 5 kV/cm$

$T_p = 229^{\circ}K$

$b \approx 0,1^{\circ}K s^{-1}$

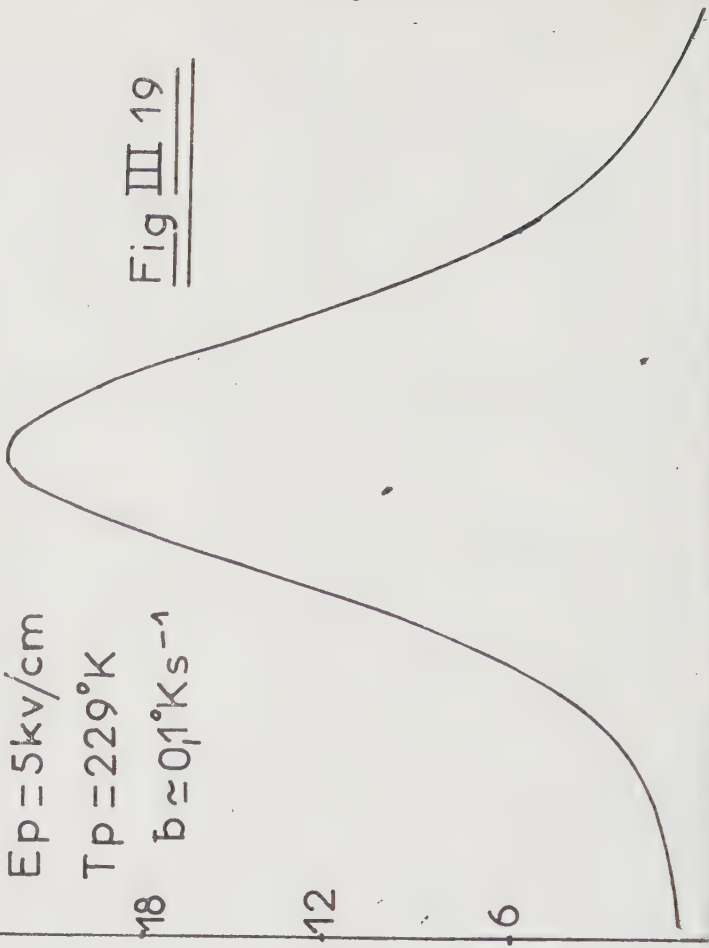


Fig III 19

trois pics. Le pic "haute température" de l'enregistrement de la figure III-20, une fois isolé, est représenté sur la figure III-21. On peut constater que ce pic n'est pas monoénergétique. L'enregistrement (b), effectué cette fois à partir de la température de l'hélium liquide, montre qu'en fait il existe un pic supplémentaire ($T_M = 81^\circ\text{K}$) ; ce pic est totalement "déchargé" à la température de l'azote liquide dans l'enregistrement (a). Il faut enfin signaler que la polarisation due au pic "haute température" est supérieure à celle due aux quatre autres pics groupés et situés en plus basse température.

5) 1 HEXADECANOL : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{OH}$

Au-dessus de la température de l'azote liquide, nous n'observons qu'un seul pic de thermocourant (figure III-22). Il est monoénergétique et la valeur de l'énergie est faible : $E = 0,16\text{eV}$.

6) 3 HEXADECANOL : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2\text{OH CH}_2\text{CH}_3$

Pour ce composé, il existe cinq pics d'importance très inégale : l'un d'eux a son maximum pour une température T_M voisine de celle de l'azote liquide. Pour mettre en évidence les différents pics, nous avons procédé en deux temps :

- figure III-23 : l'enregistrement, effectué à partir de la température de l'hélium liquide, montre qu'il existe deux pics situés à 66°K et 95°K .

- figure III-24 : l'enregistrement, effectué à partir de la température de l'azote liquide, montre qu'il existe deux pics supplémentaires situés à 126°K et 110°K ; on retrouve bien vers 95°K l'existence du pic mis en évidence précédemment, mais considérablement atténué, puisqu'en réalité son amplitude est bien supérieure à celle du pic situé à 110°K .

Il faut enfin remarquer que les polarisations relatives aux pics "basse température" sont nettement supérieures à celles relatives aux pics "haute température". Le cinquième pic a une amplitude relativement faible et est situé en haute température (-50°C).

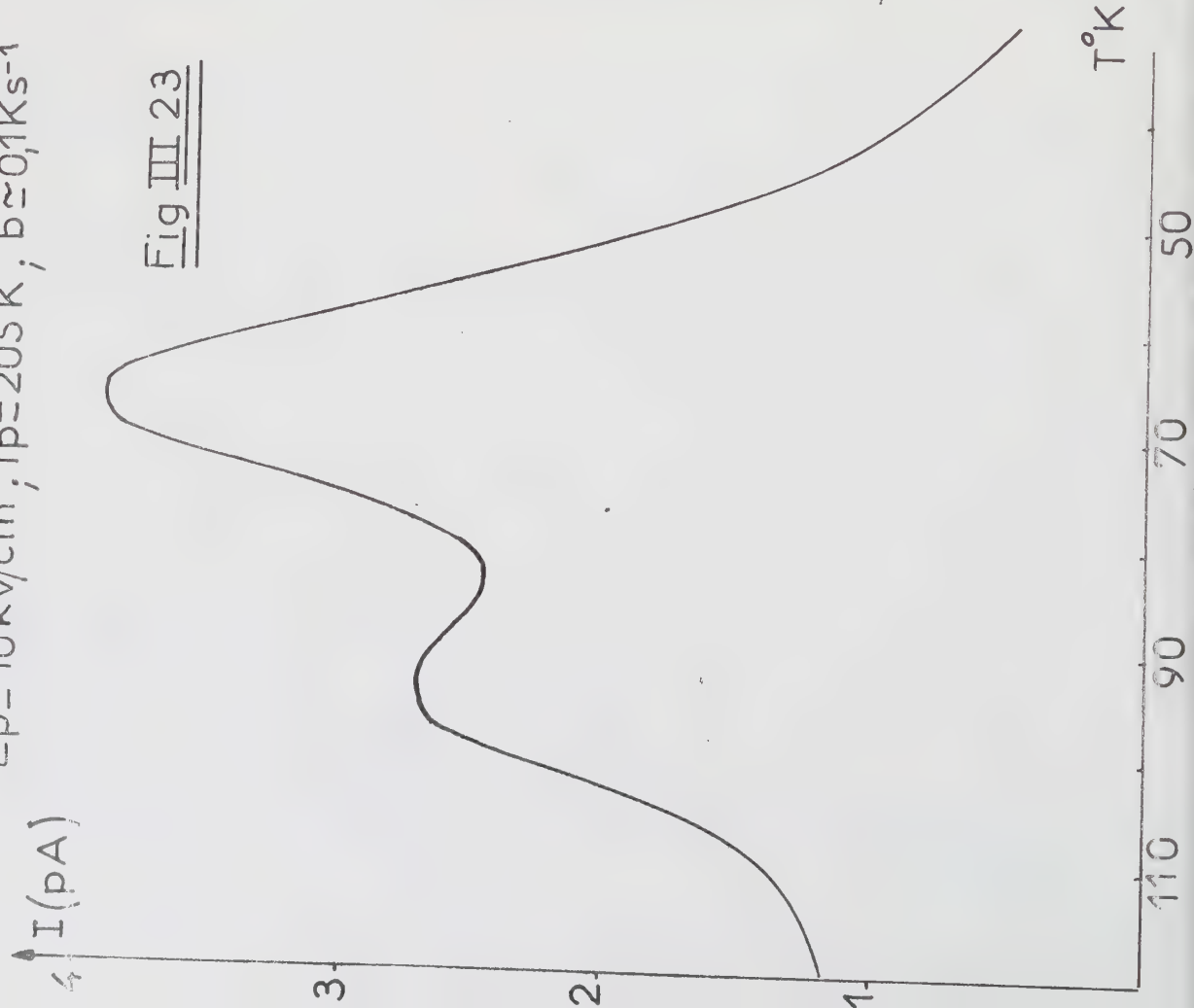
7) ACIDE PALMITIQUE $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO OH}$

Cette molécule constitue un cas d'espèce dans la série des corps étudiés. La figure III-25 a, représente la courbe obtenue pour une température de polarisation (247°K) supérieure à celle ($T_M = 245^\circ\text{K}$) correspondant au maximum de courant. Le pic est plus asymétrique que ne le serait un pic monoénergétique. Pour des températures de polarisation supérieures à 245°K , le pic obtenu présente un maximum pour $T_M = 245^\circ\text{K}$. Au-dessous de 245°K , lorsque la température de polarisation T_p diminue, T_M diminue parallèlement ; on a systématiquement $T_M > T_p$. Un exemple en est donné sur la figure III-25 b ; le pic obtenu est, bien entendu, très inférieur à celui obtenu avec $T_p = 247^\circ\text{K}$. Si le pic (a) de la figure III-25 était monoénergétique, le fait de polariser au-dessous de T_M ne modifierait que l'amplitude du phénomène observé et non T_M . Le pic obtenu rend donc compte d'une distribution d'énergie assez large, avec prépondérance des phénomènes de polarisation les plus lents (d'énergies les plus élevées).

Il faut remarquer en outre que la polarisation obtenue pour ce corps

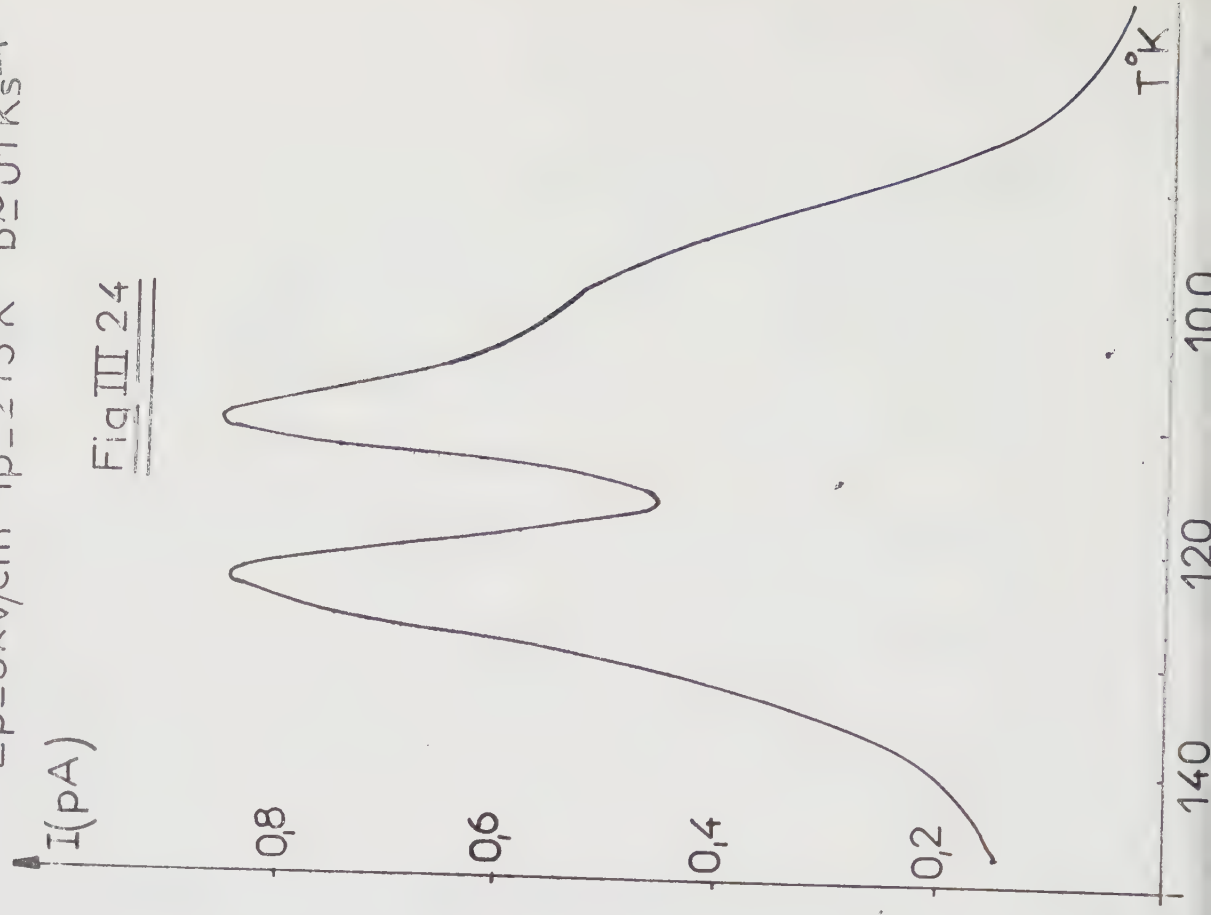
Pics "basse température"

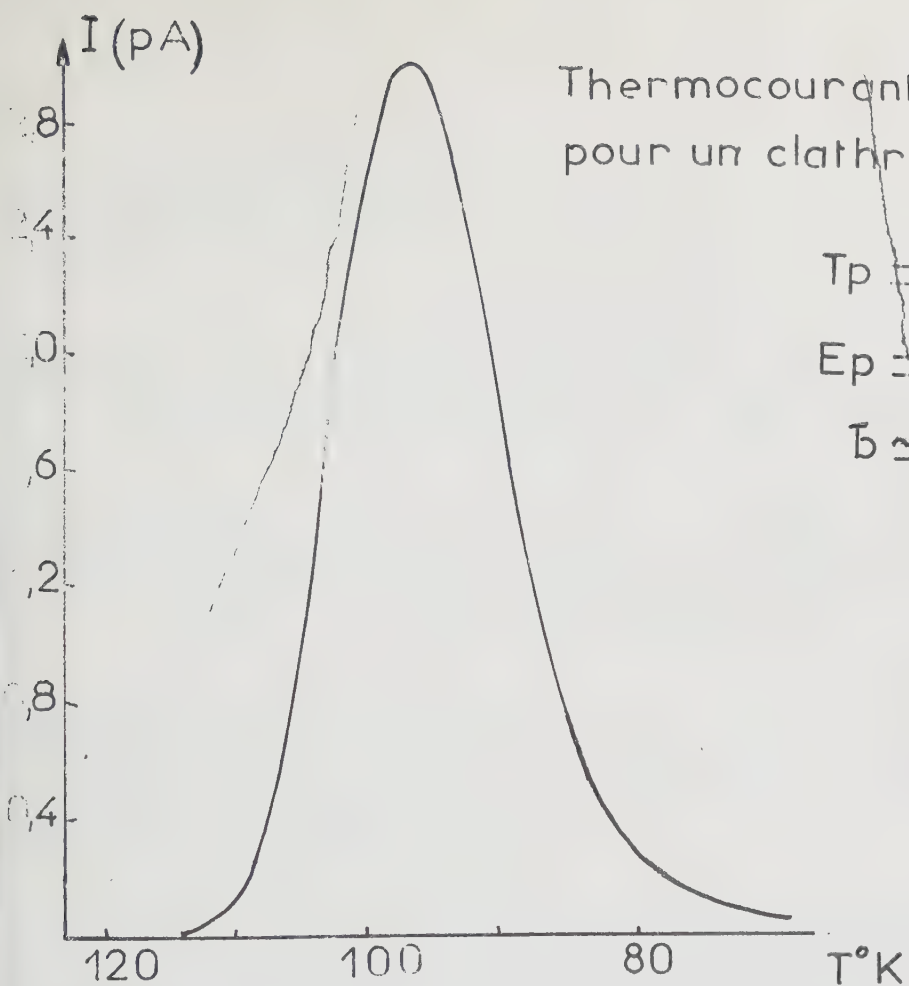
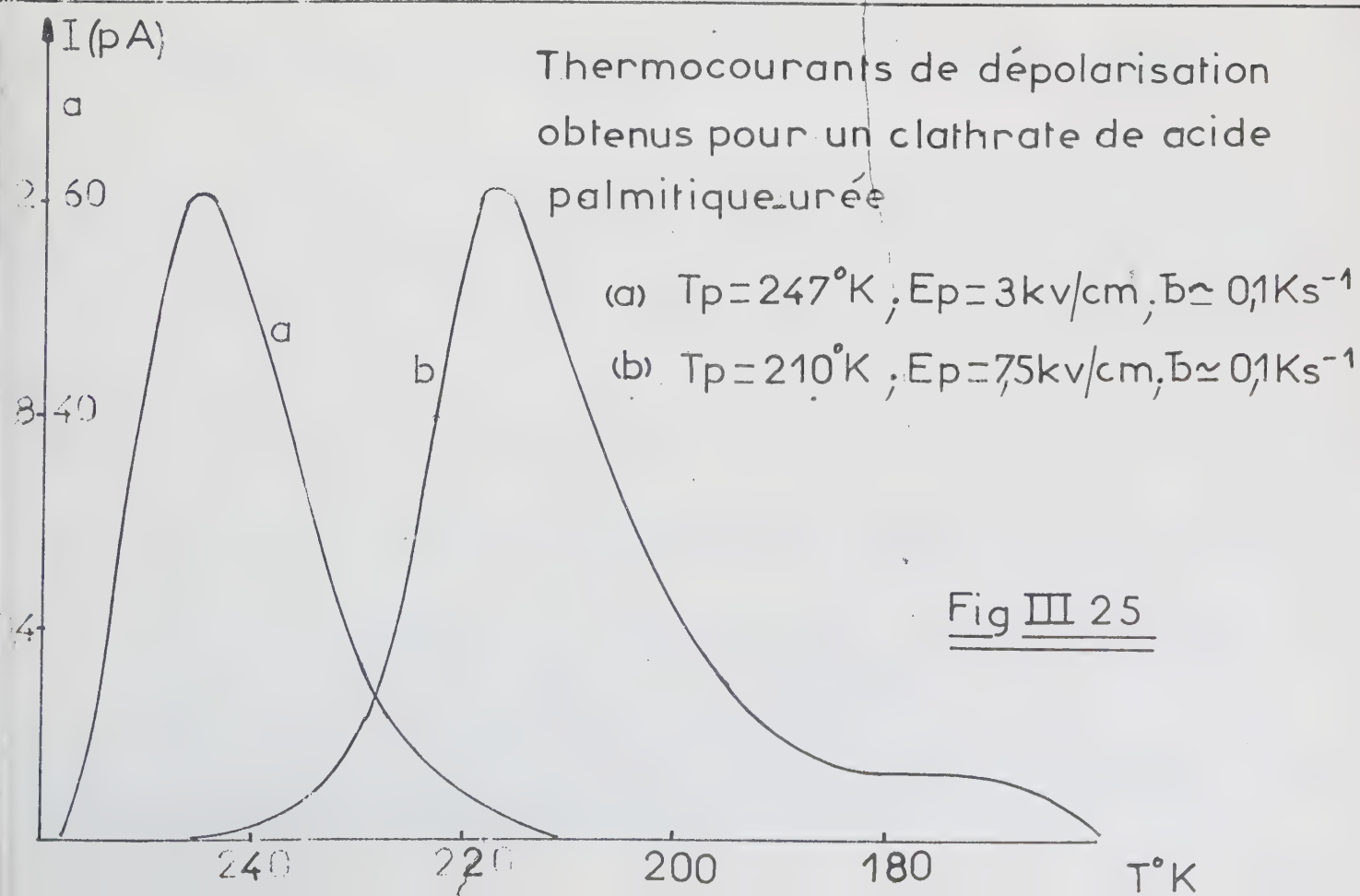
$E_p = 10 \text{ kv/cm}$; $T_p = 205^\circ\text{K}$; $b \approx 0,1 \text{ Ks}^{-1}$



Pics "haute température"

$E_p = 5 \text{ kv/cm}$; $T_p = 215^\circ\text{K}$; $b \approx 0,1 \text{ Ks}^{-1}$



Fig III 22Fig III 25

est bien plus importante que pour tous les autres clathrates étudiés.



Ces deux clathrates n'ont été étudiés qu'au-dessus de la température de l'azote liquide. La forme des pics, respectivement situés à 159°K et 149°K, est comparable à celle du pic obtenu pour le bromohexadécane au-dessus de la température de l'azote liquide.

REMARQUE : Nous nous sommes assurés que les phénomènes de relaxation observés étaient effectivement attribuables à la molécule incluse. On n'observe en effet aucun pic de thermocourant ni pour l'urée tétragonale, ni pour l'urée hexagonale lorsque la molécule incluse non polaire est l'hexadécane.

Nous avons d'autre part vérifié sur quelques exemples que les pics observés ne pouvaient être attribués à des phénomènes de polarisation interfaciales ; les caractéristiques des pics observés sont bien les mêmes, que la substance soit sous la forme initiale (aiguilles) ou finement broyée. D'autre part l'amplitude des phénomènes observés varie linéairement avec la tension appliquée.

III - 5. INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

INTRODUCTION

Un examen sommaire des résultats expérimentaux montre un désaccord certain, sur différents points, entre ceux de MEAKINS et LAURITZEN et les nôtres.

Ainsi par exemple, dans le cas où l'inclusion est le 12 Bromotricosa-
ne, LAURITZEN prévoit quatre temps de relaxation et nous observons cinq domaines plus ou moins distribués ; de plus - et ceci est plus important - le cinquième domaine correspond au temps de relaxation le plus long ; la permittivité statique "globale" utilisée par LAURITZEN est donc en réalité une permittivité statique partielle.

De même, MEAKINS indique que seul le groupement polaire influe sur les temps de relaxation observés alors que la longueur de la chaîne carbonée importe peu. Ceci paraît être en désaccord avec les résultats que nous avons obtenus tant sur les cétones que sur les composés bromés.

Sans insister, pour l'instant, sur la comparaison de nos résultats avec ceux de MEAKINS, il nous paraît intéressant de reconsidérer le modèle proposé par LAURITZEN.

III-5-A - AMELIORATION DU MODELE DE LAURITZEN

A-1. Calcul des barrières de potentiel :

Nous avons effectué un calcul quantitatif de barrières de potentiel s'opposant à la réorientation de la molécule incluse (celle-ci étant supposée rigide). Nous en déduisons les probabilités de saut ainsi que les polarisations

et les temps de relaxation caractéristiques du système. Nous sommes alors à même, en principe, de prévoir les valeurs des grandeurs mesurées : permittivité complexe, courbe de courant de dépolarisation.

A-1-a) Choix d'un potentiel d'interaction :

On trouve dans la littérature plusieurs expressions empiriques pour le potentiel intermoléculaire. La forme suivante résume trois d'entre elles :

$$U(r) = \frac{B \exp(-cr)}{r^d} - \frac{A}{r^6}$$

si $c = 0$ et $d = 12$ on obtient le potentiel de LENNARD-JONES

$d = 0$ on obtient le potentiel de BUCKINGHAM

$d = 6$ on obtient le potentiel "mixte"

On écrit aussi souvent le potentiel de LENNARD-JONES sous la forme

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\sigma/r \right)^{12} - \left(\sigma/r \right)^6 \right]$$

ϵ représente le maximum de l'énergie d'attraction (profondeur du puits), qui se produit pour $r = 2^{1/6}\sigma$.

Pour des molécules polaires on utilise souvent le potentiel de STOCKMAYER qui résulte de l'addition du potentiel de LENNARD-JONES et d'une fonction qui tient compte de l'énergie électrostatique :

$$U(r, \theta_a, \theta_b, \phi_b - \phi_a) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] - \frac{\mu_a \mu_b}{r^3} g(\theta_a, \theta_b, \phi_b - \phi_a)$$

On peut montrer que dans le cas qui nous préoccupe le terme $1/r^3$ est négligeable. Nous avons admis d'autre part, pour calculer le potentiel d'interaction molécule incluse-canal d'urée, que celui-ci est la somme des potentiels atome-atome et, de plus, que ceux-ci sont donnés par des expressions de la forme du potentiel de LENNARD-JONES. Il existe cependant une difficulté sérieuse (RENAULT 1968), liée au fait qu'on trouve dans la littérature, pour une même couple d'atomes, plusieurs couples de valeurs pour les constantes A et B de l'expression de LENNARD-JONES.

Afin d'avoir des résultats cohérents, nous avons adopté le raisonnement de PARSONAGE et PEMBERTON -1958, et utilisé deux ensembles pour les coefficients A et B (ensemble I et II tableau III-3). Dans l'ensemble I, σ est pris comme étant le produit de $2^{1/6}$ par la somme de rayons de VAN DER WAALS de deux atomes ; ϵ est choisi tel que la partie attractive du potentiel ($-4\epsilon\sigma^6/r^6$) coïncide avec l'expression donnée par SLATER et KIRKWOOD. Comme il existe alors un désaccord notable avec les résultats obtenus à partir des seconds coefficients du viriel notamment dans la partie répulsive, nous avons souvent préféré à l'ensemble I, l'ensemble II. Dans cet ensemble le coefficient de r^{-6} est le même que dans l'ensemble I, c'est-à-dire que le potentiel correspondant se confond avec celui de SLATER et KIRKWOOD ; cependant σ est choisi de manière telle, que lorsqu'on effectue une moyenne sur toutes les orientations, les courbes de potentiel pour les interactions $O_2 - O_2$, $N_2 - N_2$, se rapprochent le plus possible de celles obtenues à partir des

seconds coefficients du viriel. Les rayons de VAN der WAALS correspondant à l'ensemble II sont alors 1, 42 ; 1, 92 ; 1, 68 et 1, 80 Å pour les atomes de H, C, O et N, alors qu'ils sont respectivement de 1, 2 ; 1, 6 ; 1, 4 et 1, 5 Å dans l'ensemble I.

Tableau III-3

Ensemble I			Ensemble II		
	A	B x 10 ⁻³	A		B 10 ⁻³
H-H	51, 5	4, 93	51, 5		13, 5
C-H	133	20, 6	133		58, 9
C-C	373	136	373		408
O-C	379	203	379		607
O-H	137	33, 0	137		95, 1
O-O	358	86, 4	358		259
O-N	356	94, 5	356		273
N-C	363	161, 0	363		483
N-H	131	25, 4	131		73, 1
N-N	354	129	354		387

A-1-b) Calcul des barrières de potentiel

Le potentiel d'interaction molécule incluse-canal est pris égal à la somme des potentiels atome-atome de la molécule incluse et des molécules constituant le canal.

On effectue le calcul des potentiels intermoléculaires pour chaque position de la molécule dans le canal ; celle-ci est supposée le plus souvent avoir son axe confondu avec celui du canal (axe z) et ne pas se déplacer sur cet axe à cause des molécules situées au-dessus et en-dessous d'elle avec qui elle est en contact de VAN der WAALS. Nous repérons cette molécule par la distance entre le plan du groupement polaire et un plan passant par trois oxygènes et perpendiculaire à l'axe du canal (on prendra pour origine le plan des oxygènes, le plus proche de ce groupement polaire, le choix d'un autre plan d'origine revenant uniquement à une translation de 1, 834 Å). La cote du groupement polaire étant choisie, les coordonnées (x, y, z) de tous les atomes constituant un canal ainsi que les coordonnées de tous les atomes de la molécule incluse peuvent être calculés. On ne connaît pas avec précision la position des hydrogènes du groupement NH₂ sur les liaisons N...H...O. Par analogie avec d'autres molécules nous avons pris arbitrairement la distance N-H = 1 Å. Pour chaque cote z le calcul est effectué (à l'aide d'un ordinateur) pour 72 positions du groupement polaire dans le plan x y, chaque position étant déduite de la précédente par une rotation de 5°. Les exemples considérés dans la suite sont relatifs à une chaîne hydrocarbonée contenant un groupement polaire cétone.

1°) Influence respective du groupement polaire et de la chaîne hydrocarbonée.

On considère que le pas du réseau a pour valeur $z = c \approx 11 \text{ \AA}$; il faut donc tenir compte de 119 atomes (21 oxygène, 56 hydrogène, 28 azote 14 carbone). Le plan pris pour origine des z est le plan passant par $c/2$ (figure III-4). Considérons tout d'abord le calcul de l'interaction entre un atome d'oxygène constituant une extrémité du groupement polaire et les atomes du canal ; nous utiliserons pour ce calcul " l'ensemble II " des coefficients A et B de l'expression de LENARD-JONES. On sait que la distance du centre de l'oxygène à l'axe est de 1,67 Å. La courbe obtenue alors est schématisée figure III-26 d dans le cas où la cote z_0 du groupement polaire est nulle. Si on effectue le même calcul en considérant un nombre d'atomes correspondant non pas à une fois, mais à trois ou cinq fois le pas du réseau, on obtient sensiblement le même résultat. Ceci signifie que le nombre de voisins de l'oxygène du groupement cétone considéré est suffisamment élevé pour que les calculs soient effectués en ne considérant qu'une maille élémentaire. Effectuons le même calcul avec, dans le plan $z = 0$, un atome de carbone situé à 0,44 Å et un atome d'hydrogène situé à 1,39 Å de l'axe (valeurs des distances respectives à l'axe z de ces différents atomes lorsqu'ils constituent le squelette de la molécule hydrocarbonée). On constate et ceci reste valable même si la cote de ces atomes varie - que, compte tenu de leur distance à l'axe, ces atomes apportent une contribution sensiblement constante au potentiel d'interaction molécule incluse - molécule du canal. On légitime donc ainsi le fait que, si l'on s'en tient à une interaction de VAN der WAALS, les barrières de potentiel sont données essentiellement par l'interaction entre le groupement polaire et le canal. Dans ce cas, nous obtenons, comme LAURITZEN, un diagramme à 6 puits. Cependant sa forme ainsi que les valeurs des barrières qu'on peut en déduire sont différentes.

2°) Influence des atomes de carbone

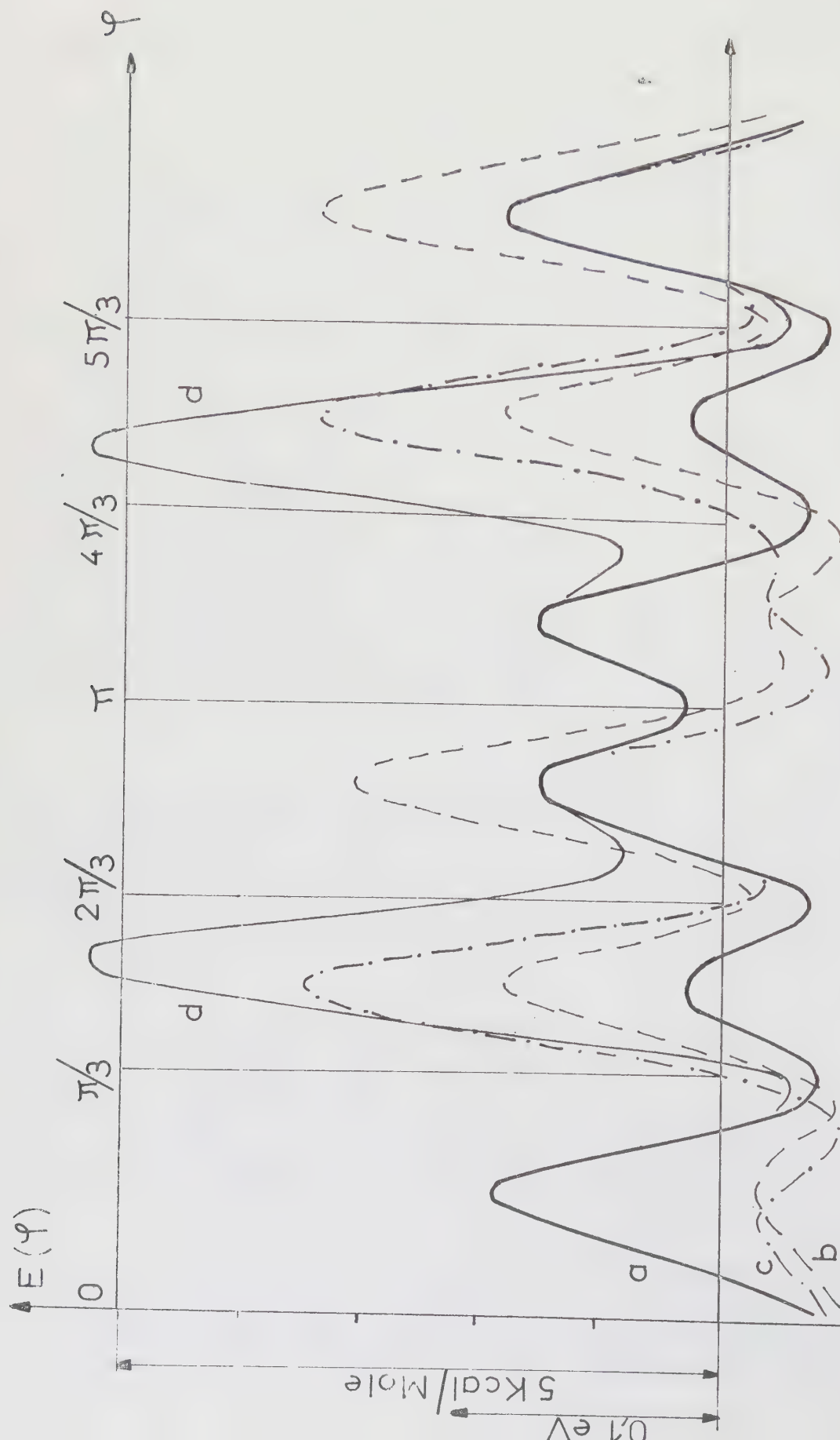
Dans ce qui suit nous avons considéré 119 atomes (ce qui correspond à une fois le pas du réseau). Examinons dans quelle mesure on peut négliger l'influence des 14 atomes de carbone. La figure III-26 représente les résultats obtenus avec 119 atomes et $z_0 = 0$ (courbe d) et 105 atomes (courbe a, b, c,) représentant respectivement $z_0 = 0 \text{ Å}$, $z_0 = 0,61 \text{ Å}$, $z_0 = 1,20 \text{ Å}$. La comparaison des courbes a et d montre bien l'influence importante des atomes de carbone.

3°) Choix des coefficients de LENNARD-JONES

Nous avons indiqué que la détermination des coefficients A et B de l'expression de LENNARD-JONES est fondamentale. Afin d'examiner l'influence de la méthode de calcul de ces coefficients sur les résultats obtenus, nous avons tracé le diagramme donnant les barrières de potentiel, toujours dans le cas de 119 voisins mais en utilisant l'ensemble I des valeurs A et B du tableau. La forme du diagramme de potentiel obtenu (figure III-27) est très voisine de celle correspondant à l'ensemble II des valeurs de A et B; cependant les valeurs des barrières de potentiel sont assez différentes.

4°) Influence de la position du groupement polaire

Le groupement polaire étant toujours dans un plan $z_0 = 0$, nous avons examiné quelle est l'influence de sa distance à l'axe; celle-ci peut varier pour plusieurs raisons, par exemple :



Energie potentielle calculée à partir du couple de valeurs A, B, de l'ensemble II (Tableau III.3) pour différentes cotes z_0 du groupement polaire, et $\rho = 1,67 \text{ \AA}$.

105 voisins (O-N-H)	$z_0 = 0$	(a)
	$z_0 = 0,61 \text{ \AA}$	(b)
	$z_0 = 1,20 \text{ \AA}$	(c)

119 voisins (O-C-N-H) $z_0 = 0$ (d)

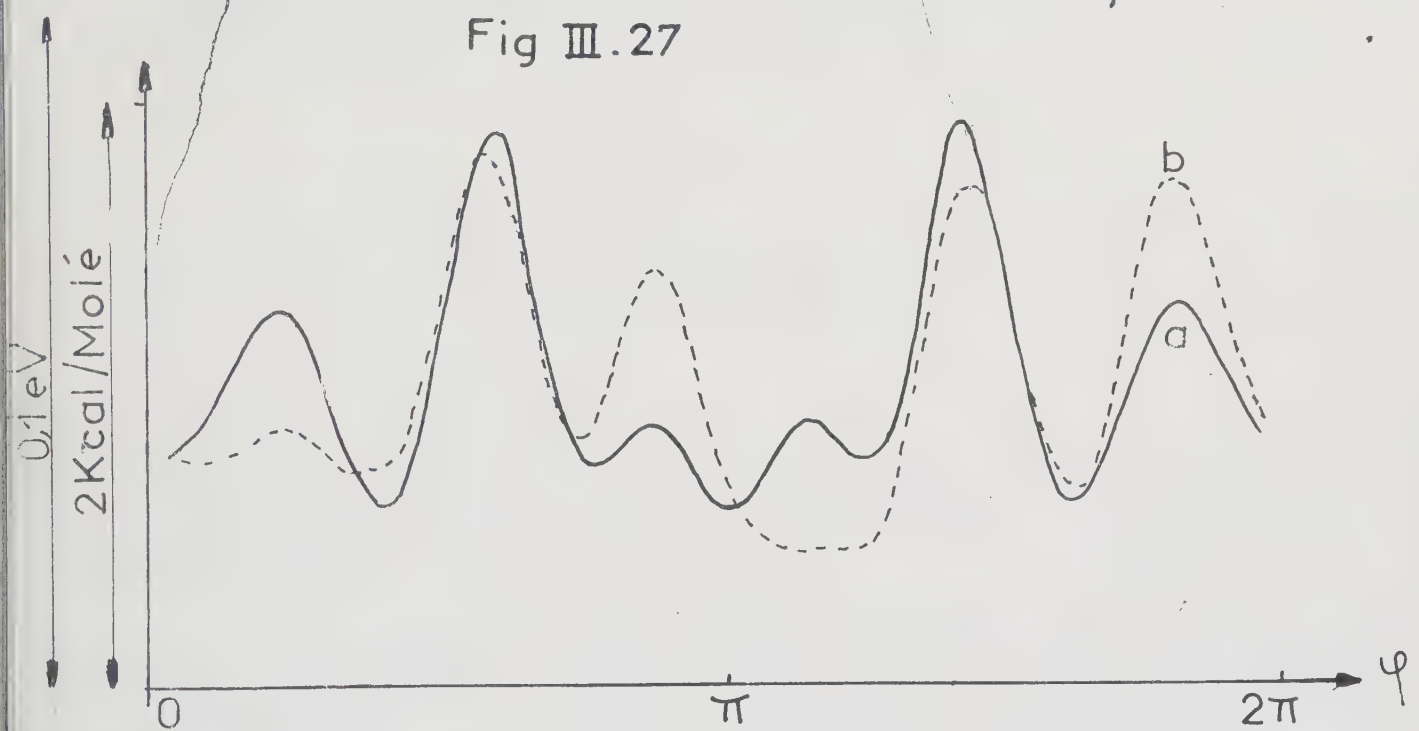
Fig III.26.

Energie potentielle calculée pour 119 voisins (O.C.N.H) à partir des valeurs A,B. des ensembles I et II (Tableau III 3)

Ensemble I

$$\left[\begin{array}{l} z_0 = 0 ; \rho = 1,67 \text{ \AA} \quad (a) \\ z_0 = 0,60 \text{ \AA} ; \rho = 1,67 \text{ \AA} \quad (b) \end{array} \right.$$

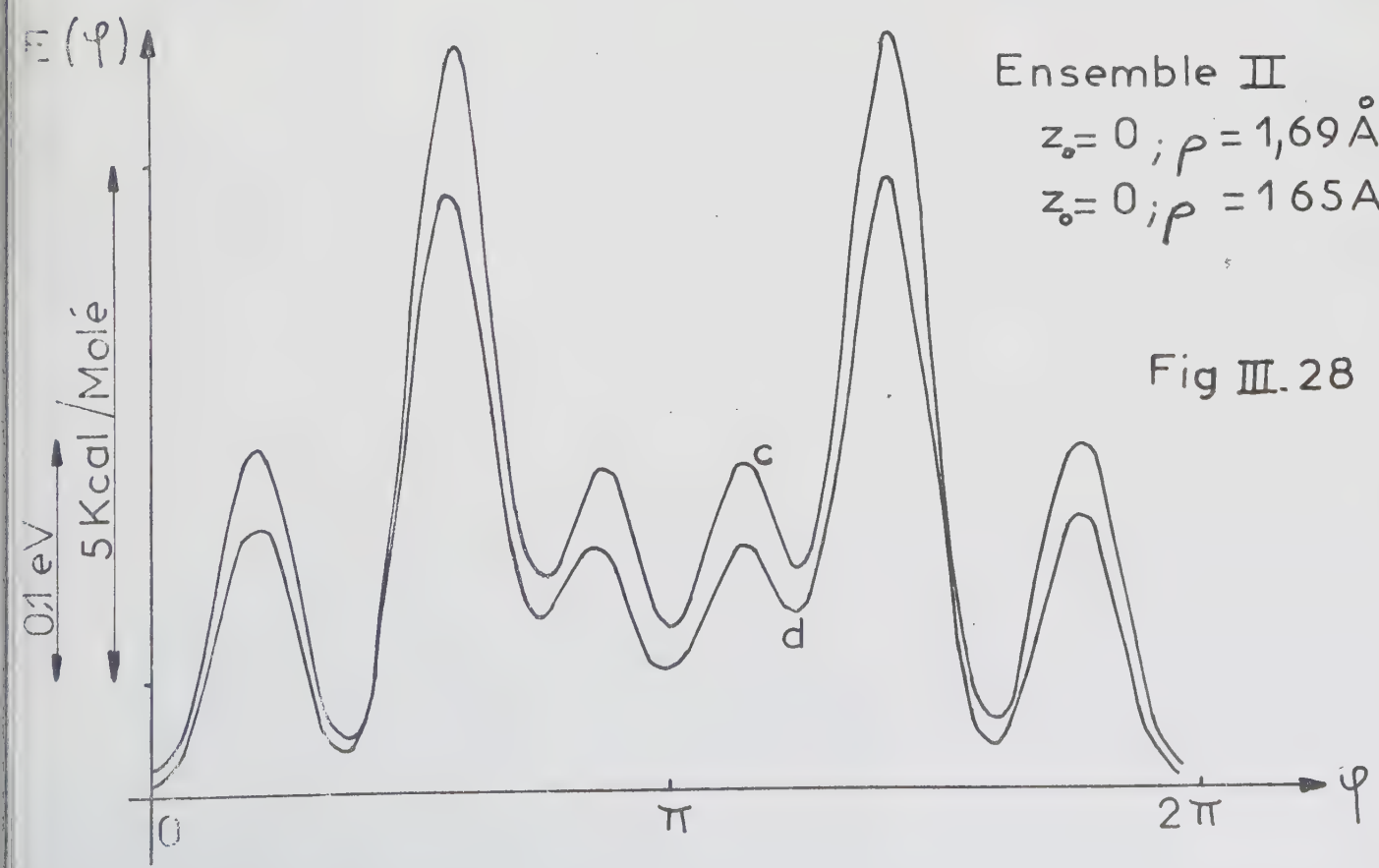
Fig III.27



Ensemble II

$$\left[\begin{array}{l} z_0 = 0 ; \rho = 1,69 \text{ \AA} \quad (c) \\ z_0 = 0 ; \rho = 1,65 \text{ \AA} \quad (d) \end{array} \right.$$

Fig III.28



- une variation des différentes distances interatomiques avec la température
- une légère flexion de la chaîne

La figure III-28 représente les résultats obtenus avec $\rho = 1,65 \text{ \AA}$ et $\rho = 1,69 \text{ \AA}$ au lieu de la distance $\rho = 1,67 \text{ \AA}$ supposée. On peut en déduire (tableau III-4) que les variations de barrières correspondantes sont de l'ordre de 20%.

Tableau III - 4

Valeurs en eV des barrières de potentiel intervenant dans le calcul des probabilités de saut :

$$k_i = A \exp [- (U_i / kT)]$$

	U_1	U_2	U_3	U_4	U_5	U_6	U_7
Groupement brome LAURITZEN $z_0 = 0$ $T = 293^\circ\text{K}$	0,1713	0,0715			0,0647	0,1172	0,0504
Groupement cétone LAURITZEN $z_0 = 0$ $T = 197^\circ\text{K}$	0,12	0,026			0,026	0,061	0,002
Groupement cétone Ensemble A, B n°2 $z_0 = 0$ $T = 293^\circ\text{K}$ $\rho = 1,67 \text{ \AA}$	0,122	0,261	0,036	0,056	0,193	0,108	0,036
Groupement cétone Ensemble A, B n°2 $z_0 = 0$ $T = 293^\circ\text{K}$ $\rho = 1,69 \text{ \AA}$	0,137	0,294	0,045	0,067	0,239	0,126	0,045
Groupement cétone Ensemble A, B n°2 $z_0 = 0$ $T = 293^\circ\text{K}$ $\rho = 1,65 \text{ \AA}$	0,108	0,239	0,030	0,052	0,187	0,095	0,030
Groupement cétone Ensemble A, B n°2 $z_0 = 0,91$ $T = 293^\circ\text{K}$ $\rho = 1,67 \text{ \AA}$	0,013	0,261	0,156				

5°) Influence de la position du plan de cote z_0

Enfin nous avons examiné le point délicat de l'influence de la cote du groupement polaire. Les figures III-29 et 30 résument (toujours dans le même cas; cétone et 119 voisins) les résultats obtenus lorsque z_0 varie entre 0 et 1,83 Å. On retrouve, comme on pouvait s'y attendre compte tenu de considérations géométriques, pour $z_0 = 1,83$ Å le même diagramme que pour $z_0 = 0$ mais décalé de $\pi/6$. On remarque que :

les positions des puits varient peu

les amplitudes des barrières varient beaucoup, à tel point qu'il peut exister certaines cotes ($z_0 = 0,91$ Å) pour lesquelles le diagramme de potentiel à 6 puits se réduit à un diagramme à 5 puits dont deux sont très profonds et larges. Ce point est important, tant du point de vue de la valeur des énergies d'activation des temps de relaxation, qu'en ce qui concerne les valeurs des facteurs préexponentiels de ceux-ci.

il existe certaines situations (plans dont la cote n'est ni nulle, ni un multiple de $c/12$) pour lesquels les diagrammes obtenus sont dissymétriques. Il faut bien remarquer qu'un développement analytique à partir duquel on essaierait d'obtenir les temps de relaxation, les polarisations, ... devrait faire intervenir alors non plus 6, mais 12 probabilités de saut et deviendrait très compliqué.

afin de tenir compte de certaines situations qui peuvent se produire (inclinaison du canal d'urée ou flexion de la chaîne) nous avons calculé aussi le diagramme de potentiel lorsqu'il existe un angle non nul entre l'axe de l'inclusion et l'axe du canal, mais les courbes obtenues sont complexes et très difficilement exploitables.

En conclusion, nous pensons que ces quelques courbes montrent la complexité du problème, même lorsqu'on adopte des hypothèses assez simples, et les limitations de ce genre de calcul. Celui-ci a été effectué avec le groupement polaire cétone : a priori on doit s'attendre à trouver des résultats assez voisins lorsqu'on change la nature de celui-ci, à condition toutefois qu'il ne fasse pas intervenir de liaison hydrogène. En général, les hauteurs de barrières que nous avons obtenues sont supérieures à celles indiquées par LAURITZEN.

A-1-c. Cas d'un groupement polaire en bout de chaîne

Ce cas beaucoup plus complexe que le précédent, n'a pas été examiné par LAURITZEN. Si, dans le cas où le groupement polaire est à liaison hydrogène, on sait que les groupements polaires correspondant à deux molécules différentes sont placés bout à bout, on manque d'informations dans le cas contraire et on peut supposer alors qu'un groupement polaire appartenant à une molécule se trouve au voisinage d'une extrémité d'une autre molécule comportant ou non un groupement polaire. D'autre part, même dans le cas d'un dérivé de l'hexadécane, la cote du groupement polaire semble difficile à préciser. Malgré ces difficultés, nous avons essayé d'effectuer un calcul de barrières dans le cas où deux groupements ($C=0$) sont placés à des extrémités de molécules proches l'une de l'autre, afin d'examiner dans quelle mesure on peut supposer que les atomes d'oxygène sont assez proches l'un de l'autre ou non*. Pour cela

* Bien que l'existence d'une liaison $C=0$ en bout de chaîne semble exclue, nous avons effectué le calcul des barrières de potentiel dans ce cas, l'interaction 0-0 étant alors calculée en utilisant les valeurs données dans le tableau III-3.

$E(\varphi)$ Energie potentielle calculée pour 419 voisins O_2C_2NH à partir
des valeurs A.B de l'ensemble II (Tableau III 3) pour différentes
cotes z_o du groupement polaire et $\rho = 1,67 \text{ \AA}$

0,1 eV
5 K cal/Mole

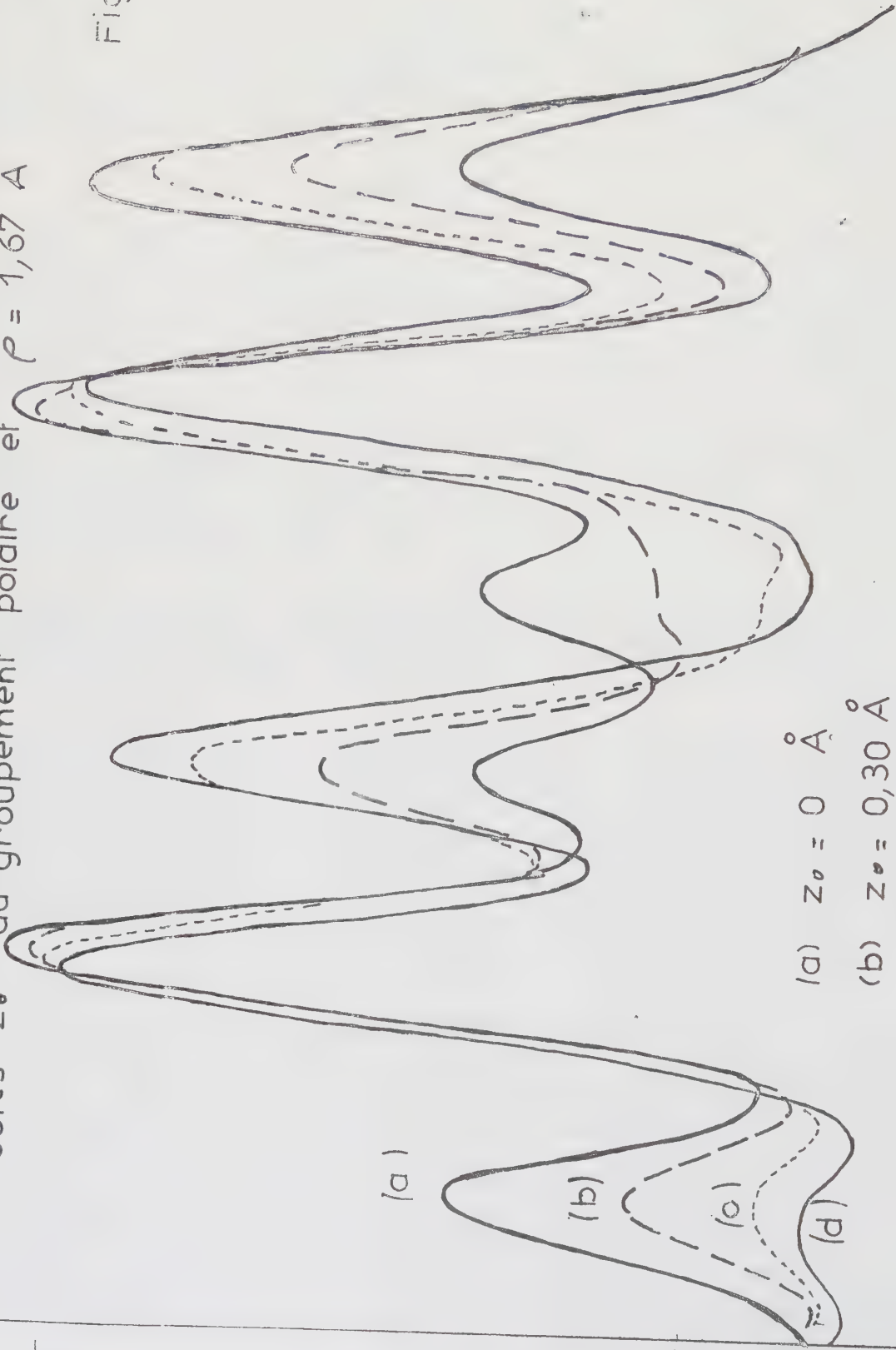


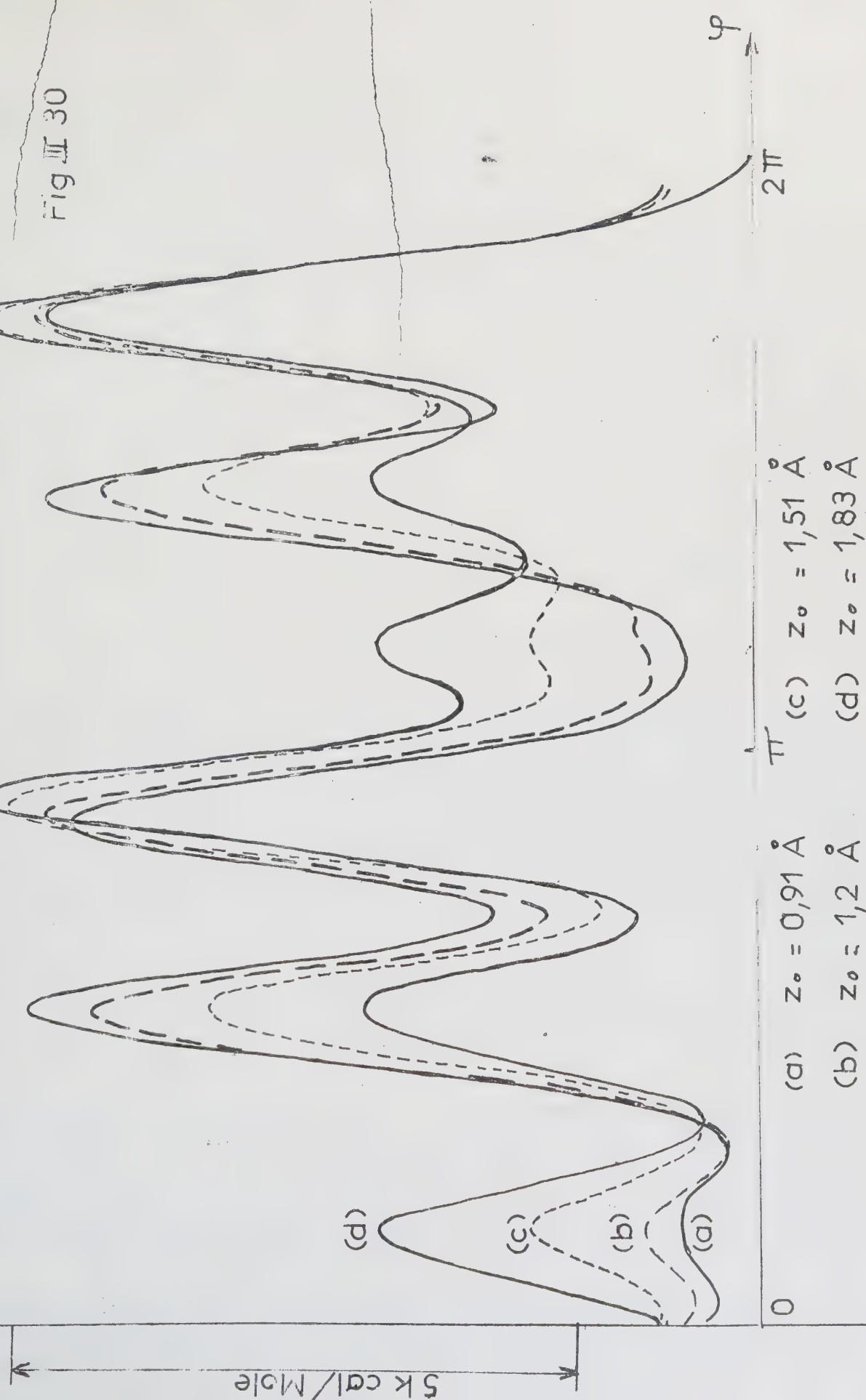
Fig. III 29

- (a) $z_o = 0 \text{ \AA}$
- (b) $z_o = 0,30 \text{ \AA}$
- (c) $z_o = 0,60 \text{ \AA}$
- (d) $z_o = 0,91 \text{ \AA}$

0 π 2π φ

des valeurs A.B de l'ensemble II (Tableau III.3) pour différentes
cotes z_0 du groupement polaire et $\rho = 1,67 \text{ \AA}$

Fig III 30



nous avons considéré la réorientation d'un des groupements C-O en supposant le deuxième fixe. La position initiale est choisie de manière à avoir le maximum de stabilité, c'est-à-dire de telle manière que l'on passe d'un oxygène à un autre par une rotation de π et une translation parallèle à l'axe des z. Cette translation a été prise de grandeur variable entre 2 et 3,5 Å. Pour une distance de 3,5 Å (et même pratiquement pour 2,5 Å), on retrouve les diagrammes de potentiel déjà obtenus ; pour une différence de cote variant entre 2 et 2,5 Å on observe l'apparition d'une barrière qui peut être très grande (figure III-31) due à l'interaction O-O qui se superpose à l'interaction entre l'oxygène et le réseau d'urée. Comme nous le verrons, les modifications qui en résultent pour les quantités mesurées peuvent être considérables.

N.B. Si l'on considère l'ensemble des valeurs des barrières de potentiel U_i obtenues aussi bien par LAURITZEN que par nous-mêmes (tableau III-4) on peut constater qu'un certain nombre d'entre elles sont inférieures à 0,03 eV (valeur de kT à l'ambiante). Il faut toutefois remarquer que ces valeurs de barrières de potentiel sont calculées à partir des distances entre atomes, connues à l'ambiante. Or, comme nous le verrons, nous serons amenés à opérer à plus basse température et à considérer, d'autre part, des valeurs de barrière très nettement supérieures à celles rassemblées dans le tableau III-4, ce qui permettra d'être placé dans la situation où $U_i \gg kT$ (cette remarque concerne surtout les résultats de LAURITZEN, les barrières que nous avons obtenues étant supérieures).

A - 2 Calcul des temps de relaxation :

Supposons que nous observions un maximum pour un pic de thermocourant à une température T_m ; en supposant ce pic à temps de relaxation unique, on peut obtenir, comme nous l'avons vu, le temps de relaxation à cette température. Compte tenu des conditions de nos expériences, ces temps de relaxation sont généralement de l'ordre de 30 secondes. A partir d'un modèle déterminé de barrières de potentiel, il est donc intéressant de calculer les temps de relaxation et d'examiner à quelle température ils devraient être de l'ordre de 30 secondes ; donc à quelle température doivent être situés les pics de thermocourant. Le calcul des temps de relaxation s'effectue comme indiqué précédemment, en partant du système différentiel reliant les populations dans les différents sites aux probabilités de saut.

Le terme préexponentiel A dans l'expression de chaque probabilité de saut est pris égal à $3,6 \cdot 10^{11}$ dans le cas du 12-bromotricosane et $2,05 \cdot 10^{11}$ dans celui du 16-hentriacontanone ; ce sont les valeurs calculées par LAURITZEN à partir de $A = (3/2\pi) (kT/I)^{1/2}$ pour $T = 297^\circ K$, I étant le moment d'inertie de la molécule.

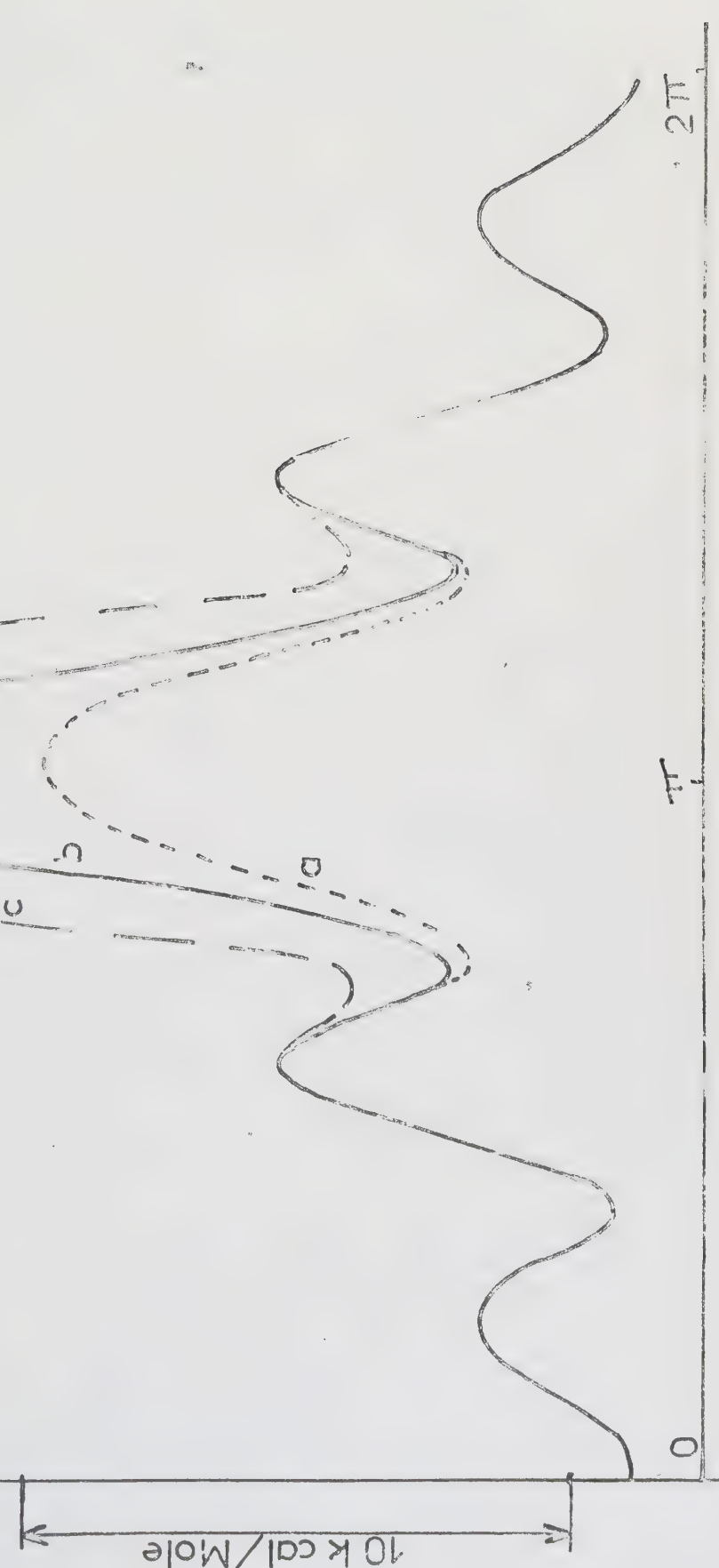
Il faudrait, en fait, considérer un facteur A différent pour chaque probabilité de saut. Celui-ci dépend en effet de la hauteur et de la forme de la barrière ; BROTH (1969) a montré, par exemple, que dans le cas où on a affaire à un rotateur plan possédant deux positions d'équilibre à 0 et π , l'énergie potentielle étant $W = V \sin^2 \theta$ avec $V \gg kT$; le facteur A vaut $\frac{1}{\pi} \sqrt{2 V/I}$. Or, dans notre cas, si l'on a toujours un rotateur plan, on doit considérer 6 positions d'équilibre et des barrières de potentiel de hauteurs différentes.

Néanmoins, dans l'expression des $k_i = A_i \exp(-U_i / kT)$, les A_i n'auront pas des valeurs très différentes et le fait de prendre $A_i = A$ pour tout i n'a qu'une importance secondaire, étant donné que les différences entre les

L'effet de la température sur la structure des groupes terminaux a été étudié par la mesure de la distance O-O dans les groupes terminaux. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

a	distance O-O = 2,3 Å
b	" = 2,2 Å
c	" = 2,1 Å

Fig. III.31



k_i sont essentiellement dûes, à basse température, à celles entre les U_i et que, d'autre part, il faudra considérer, comme nous le verrons, une augmentation importante des U_i à basse température. $\sqrt{kT/I}$ donne néanmoins un ordre de grandeur du facteur préexponentiel à considérer et un calcul simple montre que le facteur A adopté par LAURITZEN est inférieur à la valeur réelle, ce qui aura son importance par la suite.

1) Cas d'un modèle à quatre puits

C'est celui rencontré (figure III-32 b) lorsque $z_0 = 0,915 \text{ \AA}$; les calculs que nous avons effectués montrent que les temps de relaxation sont donnés par :

$$\begin{aligned}\tau_1^{-1} &= 2 k_3 \\ \tau_2^{-1} &= k_1 + k_2 + k_3 - \sqrt{(k_2 - k_1)^2 + k_3} \\ \tau_3^{-1} &= k_1 + k_2 + k_3 + \sqrt{(k_2 - k_1)^2 + k_3}\end{aligned}$$

2) Cas d'un modèle à cinq puits (figure III-32 a) :

On a adopté l'approximation (figure III-29 a) suivant laquelle la profondeur du puits 4 est nulle et on a pris $k_3 = k_7$:

Les temps de relaxation sont donnés par :

$$\begin{aligned}\tau_1 &= 1 / (0,5 (k_2 + k_5 + k_6 + 2 k_7) - 0,5 \sqrt{(k_2 + k_6 - k_5 - 2 k_7)^2 + 4 k_2 k_5}) \\ \tau_2 &= 1 / (0,5 (k_2 + k_5 + k_6 + 2 k_7) + 0,5 \sqrt{(k_2 + k_6 - k_5 - 2 k_7)^2 + 4 k_2 k_5}) \\ \tau_3 &= 1 / (0,5 (2 k_1 + k_2 + k_5 + k_6) - 0,5 \sqrt{(2 k_1 - k_2 - k_5 + k_6)^2 + 4 k_2 k_6}) \\ \tau_4 &= 1 / (0,5 (2 k_2 + k_2 + k_5 + k_6) + 0,5 \sqrt{(2 k_1 - k_2 - k_5 + k_6)^2 + 4 k_2 k_6})\end{aligned}$$

3) Cas d'un modèle à six puits (figure III-32 a)

On obtient pour les temps de relaxation :

$$\begin{aligned}\tau_1 &= 1 / (0,5 (k_2 + k_3 + k_5 + k_6) - 0,5 \sqrt{(k_2 - k_3 - k_5 + k_6)^2 + 4 k_2 k_6}) \\ \tau_2 &= 1 / (0,5 (k_2 + k_3 + k_5 + k_6) + 0,5 \sqrt{(k_2 - k_3 - k_5 + k_6)^2 + 4 k_2 k_6}) \\ \tau_3, \tau_4, \tau_5 &\text{ sont des racines de l'équation :}\end{aligned}$$

$$\tau^3 + A \tau^2 + B \tau + C = 0 ; \text{ avec}$$

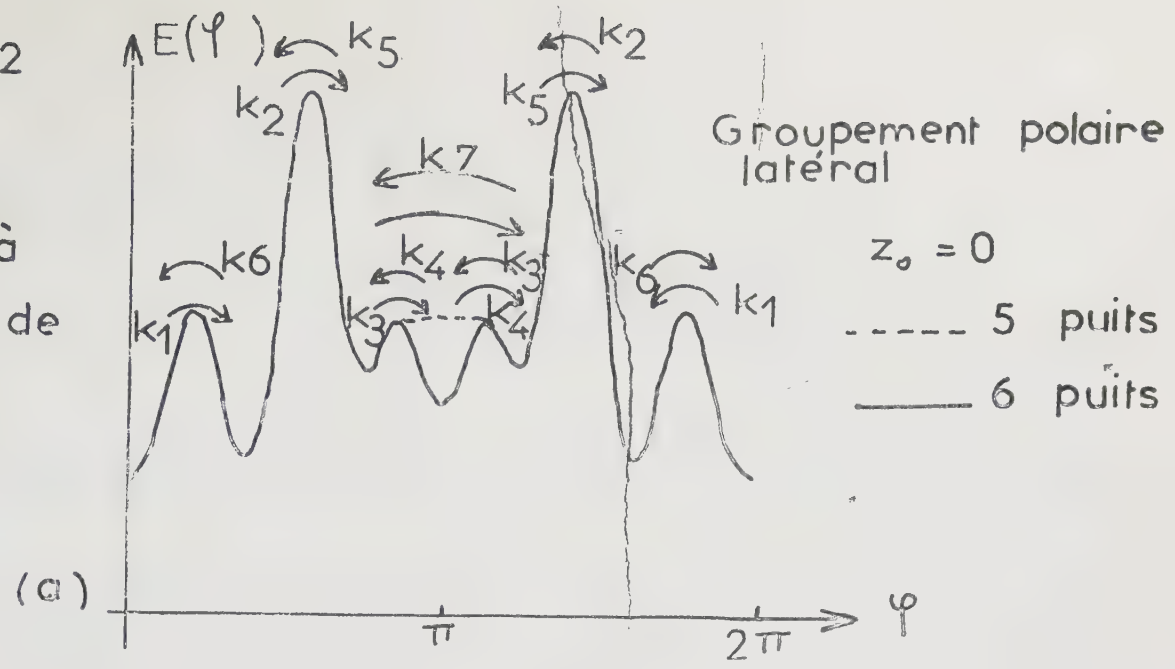
$$A = - (2 k_1 + k_2 + k_3 + 2 k_4 + k_5 + k_6)$$

$$B = (2 k_1 + k_2 + k_6)(2 k_4 + k_3 + k_5) + 2 k_1 k_2 + 2 k_4 k_5 - k_2 k_5$$

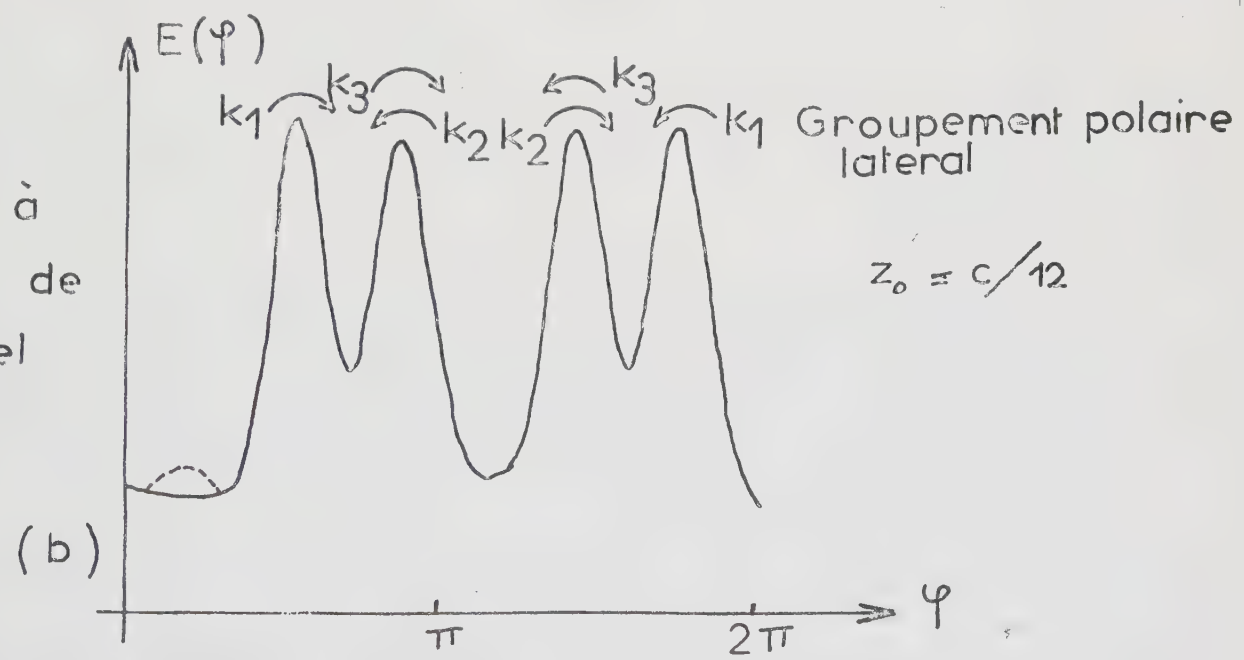
$$C = -(2 k_1 k_2 (k_2 + 2 k_4) + 2 k_3 k_5 (2 k_1 + k_6))$$

Fig III 32

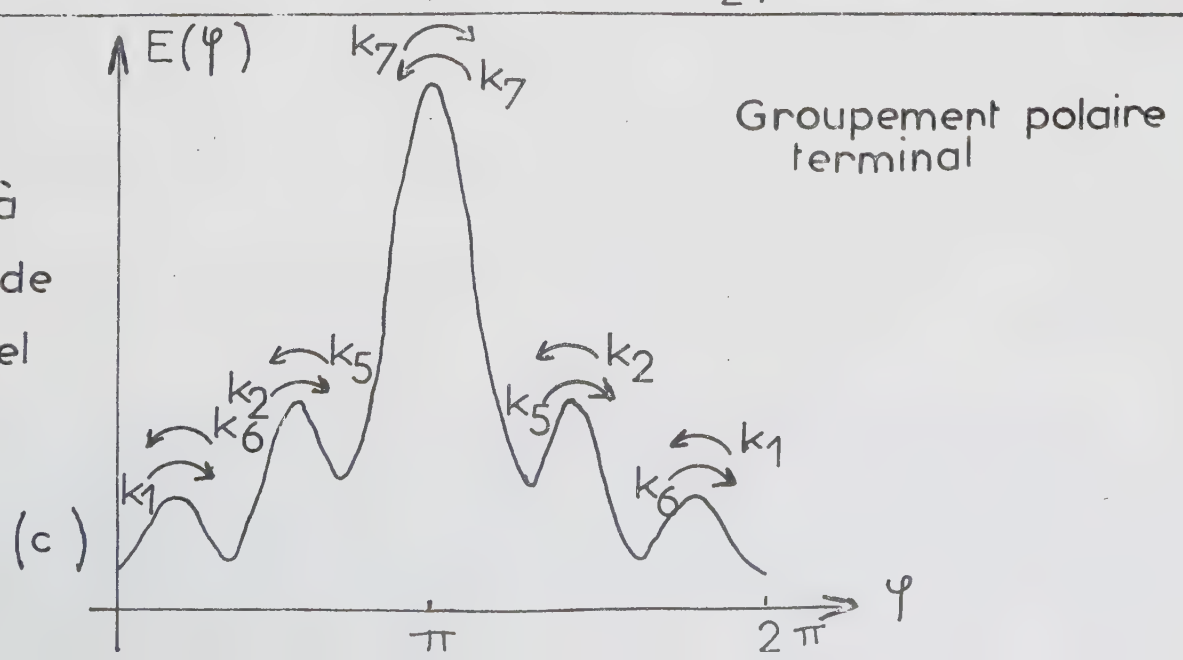
Modèle à
6 puits de
potentiel



Modèle à
4 puits de
potentiel



Modèle à
5 puits de
potentiel



Cette équation est résolue, à chaque température, à l'aide d'un ordinateur.

Les calculs ont été effectués dans deux cas :

1) En supposant que les barrières de potentiel ne varient pas avec la température.

La figure III-33 illustre, par exemple, les résultats obtenus avec les barrières de potentiel correspondant au 12 bromotricosane données par LAURITZEN à la température ambiante. On constate que :

bien que les temps de relaxation soient des combinaisons des k_i , leurs logarithmes, dans la gamme de température considérée sont des fonctions linéaires de l'inverse de la température. En effet les hauteurs des diverses barrières de potentiel ayant des valeurs différentes, l'un des k_i (ou un produit $k_i k_j$, dans l'expression des τ) devient prépondérant par rapport aux autres lorsque la température diminue suffisamment. Bien que cette remarque soit d'ordre général, on ne peut dire qu'un τ va varier comme tel ou tel k_i si l'on n'a pas précisé, au préalable, les grandeurs respectives des U_i . Une courbure dans les courbes expérimentales $\tau(1/T)$ ne peut être attribuée à un changement dans la prépondérance des différents termes qui constituent τ et qui varient différemment avec la température.

lorsqu'on passe du modèle à 5 puits au modèle à 6 puits, on retrouve bien les temps de relaxation $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ (dont les valeurs n'ont pas sensiblement changé) et il en apparaît un de plus (τ_5), plus court que tous les autres. Si ces différents temps de relaxation avaient des valeurs aussi faibles que l'indique la figure III-33, on ne devrait pas observer de pics de thermocourant. Il faut donc supposer qu'ils ont des valeurs nettement plus grandes à basse température. On peut alors songer à un accroissement de la hauteur des barrières de potentiel dû à la contraction du réseau.

2) Cas d'une variation des barrières de potentiel avec la température, dû à une contraction du réseau :

Pour établir le nouveau diagramme de potentiel d'interaction, il faudrait connaître les variations des dimensions cristallines lorsque la température varie. Ces données n'existent que pour l'urée tétragonale (SKLAR, SENKO et POST (1968)) et il apparaît difficile de vouloir les utiliser dans le cas du canal d'urée à section hexagonale. LAURITZEN a supposé, pour expliquer les résultats obtenus par MEAKINS en haute fréquence, une variation des barrières de potentiel de 36% pour un écart de 100°C.

En supposant qu'il en est ainsi, nous avons, dans différents cas, calculé les variations correspondantes des temps de relaxation avec la température.

Les figures III-33 et III-34, montrent les résultats obtenus avec les barrières données par LAURITZEN dans le cas d'un groupement cétone et avec les barrières que nous avons calculées. Les valeurs correspondant à notre modèle donnent des "fréquences critiques" considérablement plus faibles à une même température que celles données par le modèle de LAURITZEN. A partir de ce dernier, on ne devrait observer aucun pic de thermocourant, même en

— *—*

 $\cos(1/2\pi) =$

6 puits


$$10^3/T$$

Calcul des temps de relaxation

Modèle à 5 puits - Cas d'un cétone

$\log\left(\frac{1}{2\pi\tau}\right)$
 12
 10
 8
 6
 4
 2
 0

- - - - à partir du travail de Lauritzen sans contraction
 du réseau.
 — — — à partir de ce travail sans contraction du réseau
 " " " avec " " "

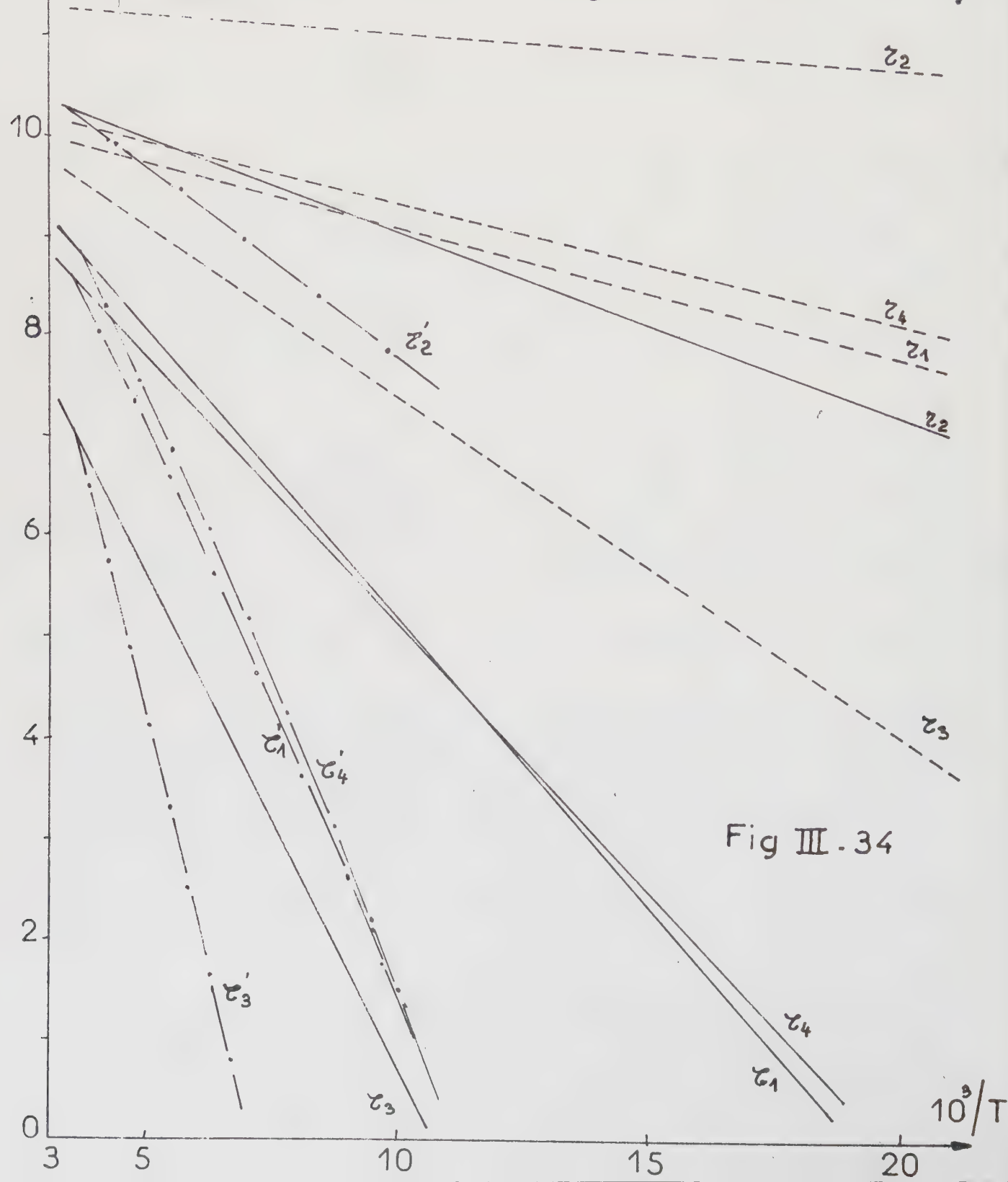


Fig III.34

supposant une augmentation très importante des barrières lorsque la température diminue. La loi de variation des barrières avec la température a été choisie de la forme :

$$U(T) = \frac{U_0}{1 + \alpha (T - T_0)} \quad \text{avec } \alpha = -0,0365$$

3) On ne peut exclure a priori la possibilité de rotation dans un plan différent du plan $z = 0$; en particulier le plan $z_0 = c/12 = 0,91 \text{ \AA}$ est important à considérer à cause de la configuration de potentiel qu'il fournit (puits profonds). La forme du diagramme de potentiel obtenu (à 4 puits) permet de calculer les valeurs des temps de relaxation correspondants (figure III-35). On obtient un cas intéressant, assez différent des précédents, car les temps de relaxation sont alors longs et devraient conduire à prévoir des pics de courant de dépolarisation en haute température.

4) Cas d'un groupement polaire en bout de chaîne

Suivant la différence de cote supposée entre les deux plans des groupements polaires, on peut considérer plusieurs cas que nous ne développerons pas ici. Nous reviendrons sur cette situation après le calcul des polarisations.

A - 3. Calcul des polarisations

1) Polarisation statique totale

Le calcul conduit aux valeurs suivantes :

- Modèle à 4 puits

$$\alpha_T = \frac{N\mu^2}{3kT} \cdot 4 \frac{k_1}{k_2} \frac{1 + \left(\frac{k_1}{k_3}\right) \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right) + \frac{k_2}{k_3}}{\left[1 + \frac{k_1}{k_2} + \frac{2k_1}{k_3}\right]^2}$$

- Modèle à 5 puits

$$\alpha_T = \frac{N\mu^2}{3kT} \left[1 - \left\{ \frac{1 + \frac{k_1}{k_6} - \frac{k_1 k_2}{k_5 k_6}}{1 + 2 \frac{k_1}{k_6} + 2 \frac{k_1 k_2}{k_5 k_6}} \right\}^2 \right]$$

- Modèle à 6 puits :

$$\alpha_T = \frac{N\mu^2}{3kT} \left[1 - \left\{ \frac{1 + \frac{k_1}{k_6} - \frac{k_1 k_2}{k_5 k_6} - \frac{k_1 k_2 k_3}{k_4 k_5 k_6}}{1 + 2 \frac{k_1}{k_6} + 2 \frac{k_1 k_2}{k_5 k_6} + \frac{k_1 k_2 k_3}{k_4 k_5 k_6}} \right\}^2 \right]$$

$$\log\left(\frac{1}{2\pi^2}\right)$$

Calcul des temps de relaxation

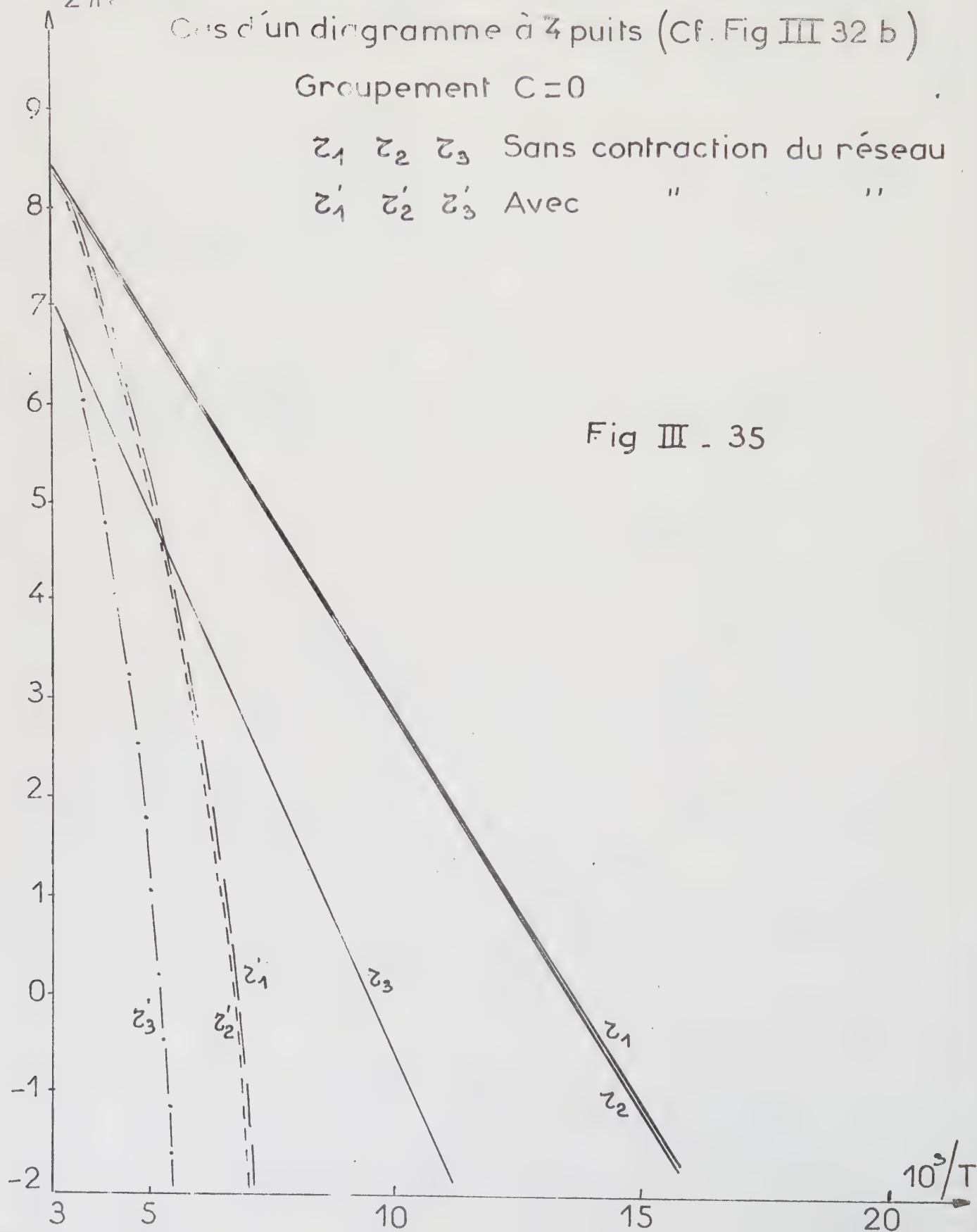
Cas d'un diagramme à 4 puits (Cf. Fig III 32 b)

Groupeement $C=0$

z_1 z_2 z_3 Sans contraction du réseau

z'_1 z'_2 z'_3 Avec " "

Fig III - 35



En utilisant plusieurs jeux de barrières (extraits du travail de LAURITZEN ou que nous avons calculés) nous avons tracé les courbes donnant α_T en fonction de la température (figure III-36).

α_T passe par un maximum. Il est important de remarquer que la décroissance de α_T après ce maximum, lorsque la température décroît n'est pas due à un effet coopératif tendant à faire varier les barrières de potentiel avec la température comme cela peut se produire dans d'autres substances solides (cf DARMON 1969). Il s'agit ici uniquement d'une décroissance liée à l'expression analytique donnant la polarisation totale. Cette forme de variation pour la polarisation totale statique et la permittivité statique qui en résulte est importante car sa vérification permet, en quelque sorte, de tester la validité du modèle proposé. On remarque :

- qu'il existe peu de différence entre les modèles à 5 ou 6 puits surtout dans la partie basse température.

- surtout, qu'une augmentation des barrières, qu'elle soit due à une contraction du réseau ou à un choix particulier des coefficients définissant les potentiels de LENNARD-JONES atome-atome, conduit à observer le maximum en plus basse température.

Expérimentalement il existe une difficulté notable pour vérifier ces résultats, car on n'est jamais certain de mesurer la permittivité statique globale. Ainsi, par exemple, nous avons observé, dans le cas du 12 bromotrisosane, un domaine dont la "fréquence critique" serait très basse même à la température ambiante et qui, de ce fait, n'a pas été observé par MEAKINS ; il convient donc alors de considérer les valeurs de l'amplitude de dispersion donnée par cet auteur comme des valeurs correspondant à la somme d'un certain nombre d'amplitudes de dispersion partielles.

2) Polarisation statique partielles

Nous avons effectué les calculs en utilisant les travaux d'HOFFMAN (1952 - 58). Les résultats sont les suivants :

a) Cas du modèle à 4 puits

$$\alpha_1 = \frac{N\mu^2}{3kT} \frac{2k_1/k_3}{1 + k_1/k_2 + 2k_1/k_3}$$

$$\alpha_2 = \frac{N\mu^2}{3kT} \frac{4k_1 [\tau_3^{-1} - (k_1 + k_2)]}{\tau_2^{-1} (\tau_3^{-1} - \tau_2^{-1}) (1 + k_1/k_2 + 2k_1/k_3)}$$

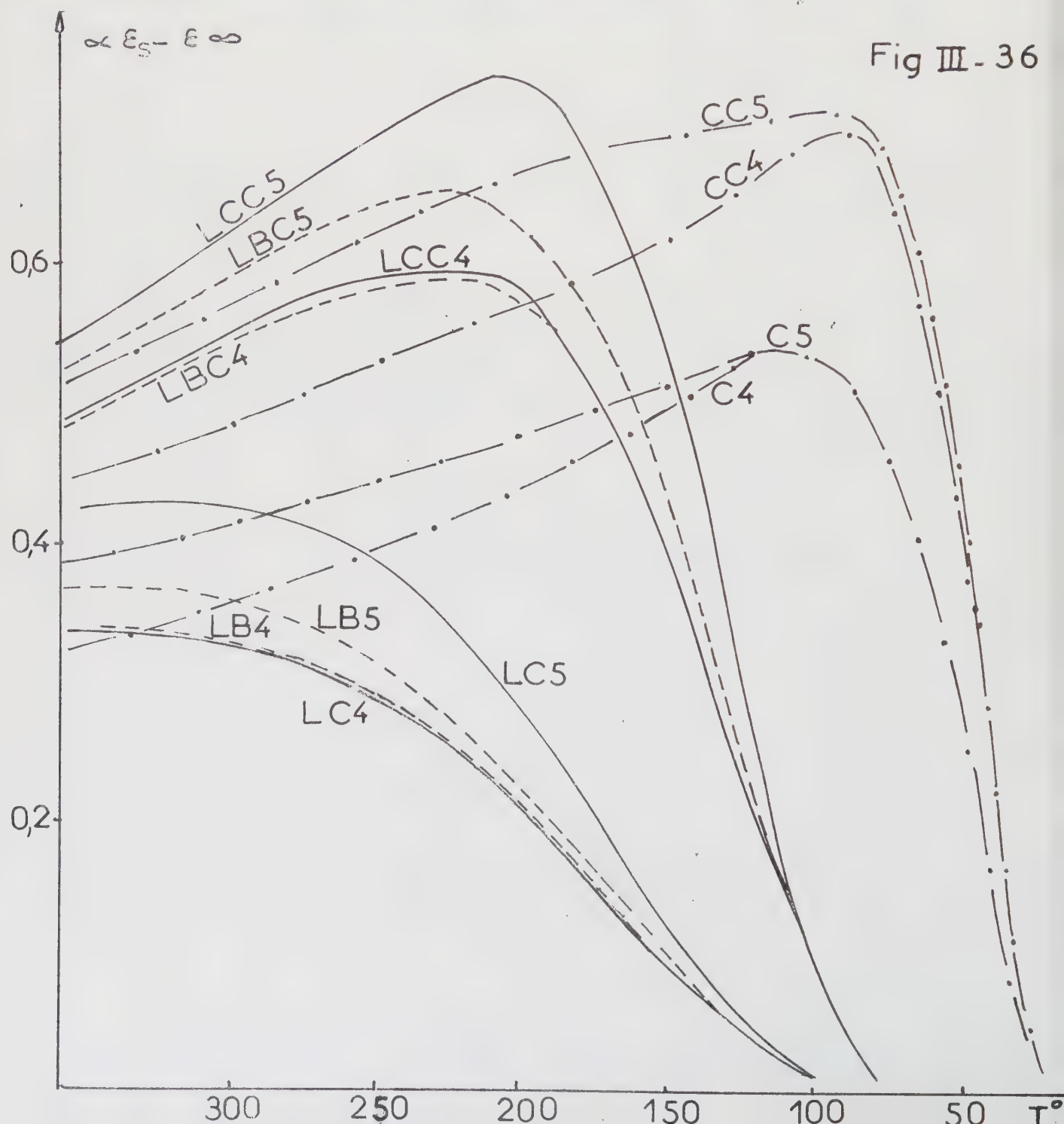
$$\alpha_3 = \frac{N\mu^2}{3kT} \frac{4k_1 [(k_1 + k_2) - \tau_2^{-1}]}{\tau_3^{-1} (\tau_3^{-1} - \tau_2^{-1}) (1 + k_1/k_2 + 2k_1/k_3)}$$

b) Cas d'un modèle à 5 puits :

$$\alpha_1 = \frac{N\mu^2}{3kT} \times \frac{3}{2} \frac{k_1}{k_5 k_6} \times \frac{(\tau_2^{-1} - 2k_7)(k_5 + k_2 + 2k_7 - \tau_1^{-1})}{(\tau_2^{-1} - \tau_1^{-1})(1 + 2(k_1/k_6) + 2k_1 k_2 / (k_5 k_6))}$$

Calcul de l'amplitude de dispersion en fonction de la température

LB4, LB5. Barrières de potentiel données par Lauritzen
groupement Brome_4 et 5 temps de Relaxation
LBC4, LBC5. Même cas avec contraction du réseau
LC4, LC5. Barrières de potentiel données par Lauritzen
groupement Cétone_4 et 5 temps de Relaxation
LCC4, LCC5. Même cas avec contraction du réseau
C4, C5. Barrières de potentiel calculées dans ce travail
groupement Cétone_4 et 5 temps de Relaxation
CC4, CC5. Même cas avec contraction du réseau



$$\alpha_2 = \frac{N\mu^2}{3kT} \times \frac{3}{2} \frac{k_1}{k_5 k_6} \times \frac{(2k_7 - \tau_1^{-1})(k_5 + k_2 + 2k_7 - \tau_2^{-1})}{(\tau_2^{-1} - \tau_1^{-1})(1 + 2(k_1/k_6) + 2k_1 k_2/(k_5 k_6))}$$

$$\alpha_3 = \frac{N\mu^2}{3kT} \times \frac{k_1}{2k_5 k_6} \times \frac{\{-\tau_3^{-1}(3 + 4k_1/k_6) + 2k_5 + 4k_1(k_2 + k_5/k_6)\}(3k_2 + k_5 - \tau_4^{-1})}{(\tau_4^{-1} - \tau_3^{-1})(1 + 2k_1/k_6 + 2k_1 k_2/(k_5 k_6))^2}$$

$$\alpha_4 = \frac{N\mu^2}{3kT} \times \frac{k_1}{2k_5 k_6} \times \frac{\{\tau_4^{-1}(3 + 4k_1/k_6) - 2k_5 - 4k_1(k_2 + k_5/k_6)\}(3k_2 + k_5 - \tau_3^{-1})}{(\tau_4^{-1} - \tau_3^{-1})(1 + 2k_1/k_6 + 2k_1 k_2/(k_5 k_6))^2}$$

On peut vérifier que la somme redonne α_T . Nous avons calculé les valeurs de ces polarisations dans de nombreux cas et il apparaît que suivant les valeurs des barrières choisies, on peut obtenir des situations très différentes (variation différentes des α avec la température, certaines polarisabilités négligeables ou non devant d'autres, ...). Nous allons expliciter ceci en examinant les conséquences des variations des polarisabilités et des temps de relaxation sur les courbes observées (pertes diélectriques, courbe de courant de dépolariation).

A - 4. Calcul des courbes de permittivité et de courant de dépolariation

Il serait bien trop long de présenter ici toutes les courbes que l'on peut prévoir, essentiellement à cause du grand nombre de paramètres qui interviennent : modèle à 4, 5 ou 6 puits, avec ou sans contraction du réseau ; barrières obtenues par LAURITZEN ou par nous-mêmes ; fréquence (lorsqu'on trace les courbes de permittivité à température variable) ; température (lorsqu'on trace les courbes de permittivité à fréquence variable, ...), ..

Dans l'ensemble de ces courbes nous avons sélectionné quelques exemples typiques (figure III-37-39). On peut souligner plusieurs points qui vont nous guider par la suite pour l'examen des résultats expérimentaux.

a) Les ordres de grandeur des pertes diélectriques et du courant de dépolariation sont très différents suivant la zone dans laquelle varie la permittivité statique (avant ou après le maximum).

b) La "non équivalence" entre les mesures à fréquence variable et à température variable. En particulier, certaines grandeurs mesurables quand on opère à une température fixe deviennent d'amplitude négligeable ou de forme très complexe si l'on opère à température variable. Or on sait que, par suite de l'amplitude extrêmement faible des pertes mesurées, il est impossible, le plus souvent, d'opérer à fréquence variable (cf paragraphe III-2, résultats obtenus par Madame JAFFRAIN).

c) L'influence de la contraction du réseau conduit à des variations très appréciables dans l'amplitude et la fréquence critique du domaine considéré.

d) En se limitant, par exemple, au cas d'un groupement cétone, le modèle que nous avons considéré conduit à observer, contrairement à ce qu'on peut prévoir à partir du modèle de LAURITZEN, des pics de courant de

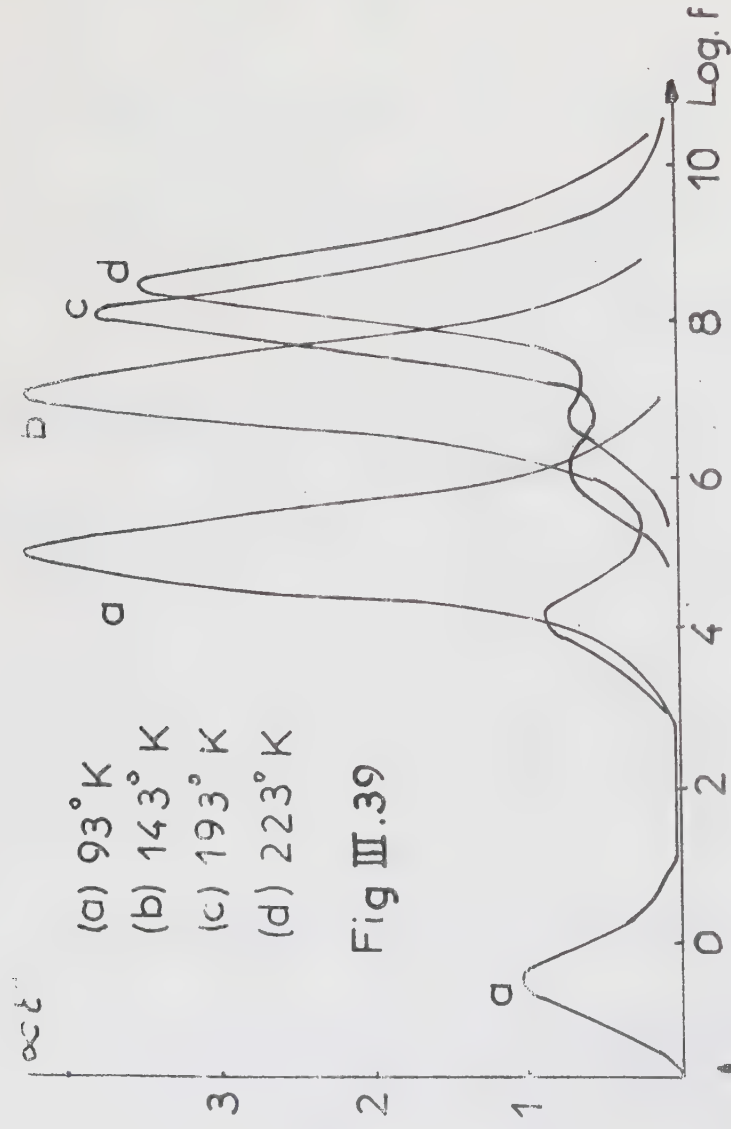


Fig III.39

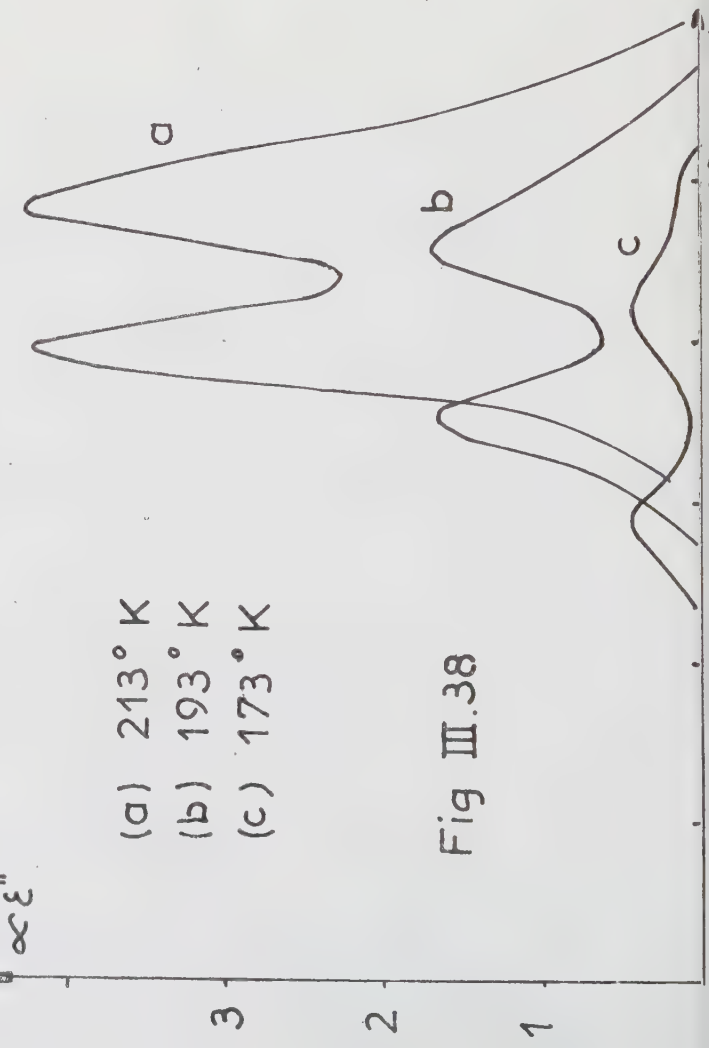


Fig III.38

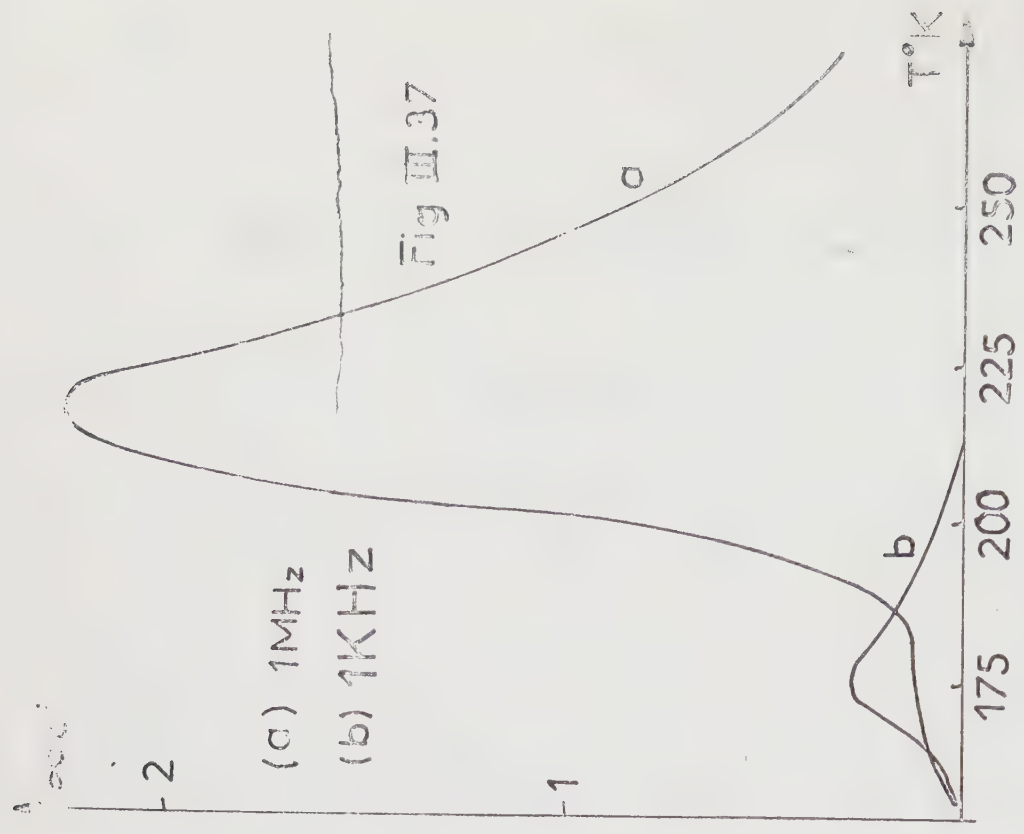


Fig III.37

COURBES DE PERTES CALCULEES

Fig III 37 et 38 : Barrières de LAURITZEN

cas du 12 Bromotricosane
(sans contraction du réseau).

Fig III 39 : ce travail dans le cas
d'un groupement cétone latéral
(sans contraction du réseau).

de dépolarisation à des températures relativement hautes.

e) Si l'on suppose que des groupements polaires peuvent occuper des plans $z = c/12$ (figure III-4) on obtient alors des pics de courant de dépolarisation d'amplitude notable, à des températures relativement très hautes.

f) Des configurations de potentiel analogues à celles de la figure III-32-c (groupement polaire en bout de chaîne) conduisent à observer, en haute température, des pics de courant de dépolarisation dont l'amplitude est plus petite que celle relative aux pics 'basse température'!

g) Comme le modèle adopté est basé sur des considérations géométriques, nous avons voulu examiner si de faibles variations dans la position du groupement polaire (dûes par exemple à une disposition légèrement différente des molécules dans le canal) pourraient, ou non, conduire à une forme de pic de courant de dépolarisation différente (pics très distribués ou non). En supposant une loi de répartition pour la position du groupement polaire entre deux limites on peut en déduire la loi de la variation de barrière qui en résulte et le pic correspondant. Dans le cas où l'on suppose, par exemple, que la distance du groupement polaire a une même probabilité de prendre toutes les valeurs entre ces deux limites, on devrait observer un pic notablement distribué, ce qui met en évidence une fois de plus la sensibilité de la méthode.

III-5-B. APPLICATION DES CONSIDERATIONS PRECEDENTES AUX EXEMPLES ETUDIES EXPERIMENTALEMENT

B - 1. Cas du complexe d'inclusion contenant le 12 bromotricosane

La figure III-40 résume les résultats obtenus par MEAKINS, Madame JAFFRAIN et nous, (on a porté le temps de relaxation correspondant au maximum du pic ainsi que l'enthalpie d'activation, chaque fois que les mesures ont été effectuées à la fois en moyenne fréquence et par T.C.D.). On rappelle que tous les pics sont séparés ou séparables.

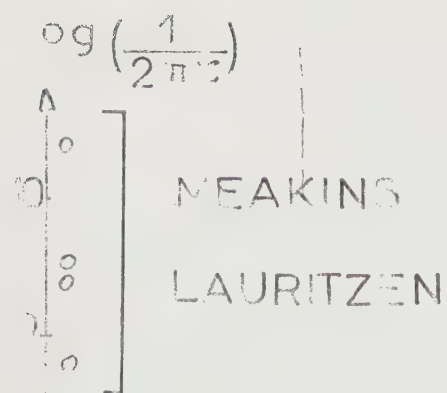
Nos résultats sont en parfait accord avec ceux de Madame JAFFRAIN.

L'accord est beaucoup plus relatif avec ceux de MEAKINS. En effet, en supposant une contraction du réseau, on se rend compte que les pics à 102, 58, 28 et $T < 12^\circ\text{K}$ (que nous appelons respectivement β , γ , δ , ξ) peuvent assez bien correspondre aux 4 domaines de LAURITZEN-MEAKINS. Cependant plusieurs difficultés subsistent :

- la première est liée à l'amplitude des phénomènes. D'après le modèle de LAURITZEN-MEAKINS, compte tenu de la variation de la permittivité statique, les pertes diélectriques devraient être pratiquement nulles à 58 et 28°K ; or si l'on calcule, à partir des pics de thermocourants de dépolarisation, l'ordre de grandeur de l'amplitude de la dispersion $\Delta \epsilon = \epsilon - \epsilon_\infty$ pour les domaines δ et ξ , au voisinage de 58 et 28°K , on trouve respectivement 0,08 et 0,02

- Le domaine α reste inexpliqué.

Le calcul plus rigoureux des barrières de potentiel rendrait-il mieux compte de phénomènes observés ? Nous avons effectué ce calcul uniquement



Courbes $\log (1/2\pi\epsilon) = \varphi (I/T)$

○ 12 Bromotricosane

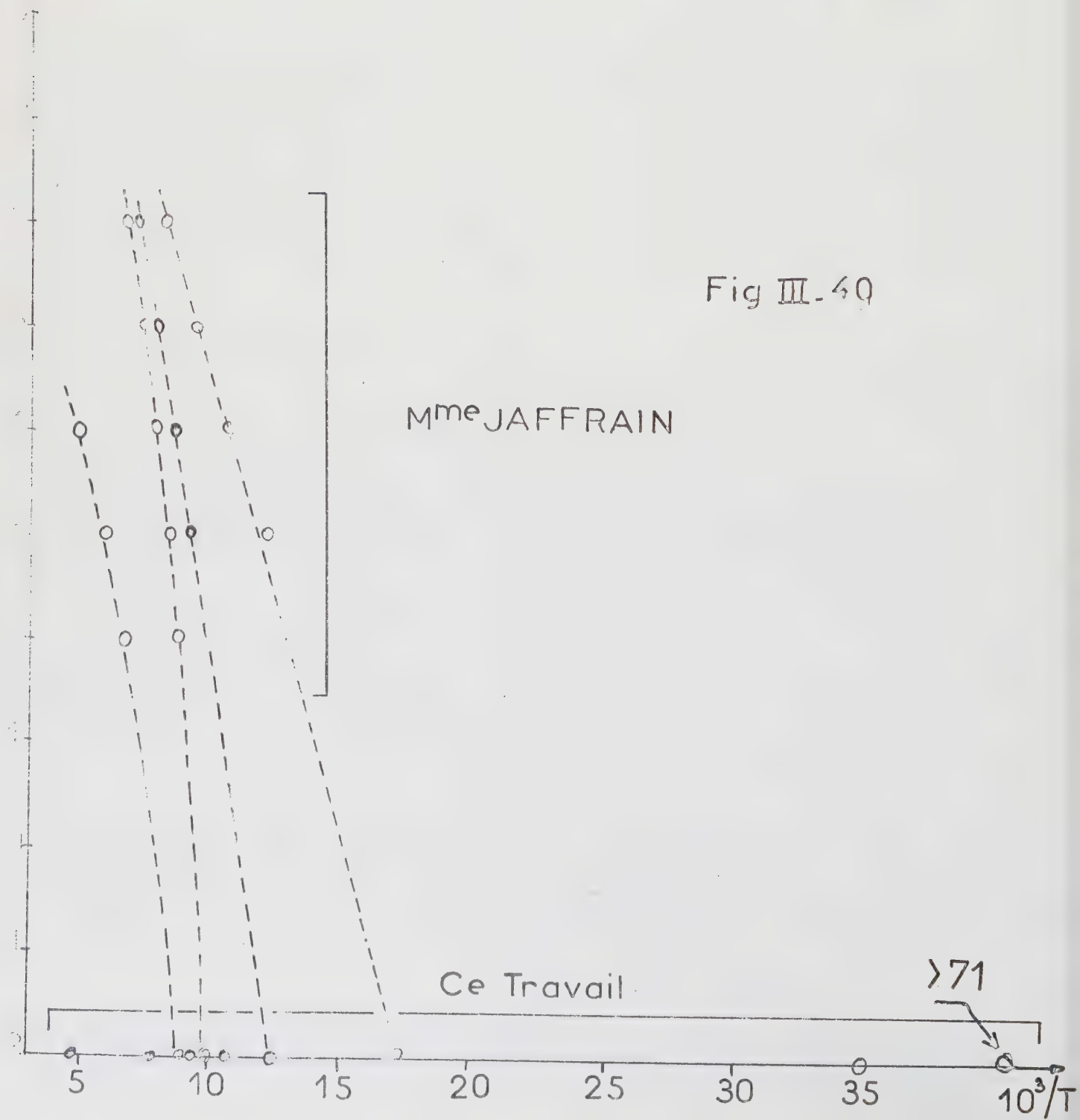
● 3 Hexadécanone

Fig III-40

Mme JAFFRAIN

Ce Travail

>71



lorsque le groupement polaire est cétonique ; cependant on peut prévoir a priori que si l'on remplace celui-ci par un C- Br, les barrières de potentiel vont encore être plus grandes. D'une manière qualitative, compte tenu de ce qui a été exposé précédemment, on peut prévoir qu'à une même température les temps de relaxation vont devenir plus longs ou encore que les différents pics de courant de dépolarisation vont être situés à des températures beaucoup plus hautes. Un modèle à 6 puits rendrait alors correctement compte des 5 temps de relaxation observés. Remarquons que, compte tenu de la hauteur plus élevée des barrières, le maximum de la permittivité statique est alors obtenu à des températures beaucoup plus basses, ce qui expliquerait d'autre part que les pics basse température aient une grande amplitude, ce qui concorde aussi avec nos expériences. Un autre fait expérimental nous conduit à penser que, comme nous le prévoyons, ce maximum de permittivité statique est observable à une plus basse température. En effet, si nous polarisons notre échantillon à différentes températures décroissantes supérieures à la température du maximum du pic, et si ϵ_s décroît, l'amplitude des pics de courant de dépolarisation devrait décroître ; or ce n'est pas ce qui est observé expérimentalement. Nous obtenons donc sur beaucoup de points un bon accord entre expérience et théorie. Il faut cependant noter qu'il subsiste plusieurs difficultés :

Pour que l'accord soit complet, il faudrait que les quatre (ou cinq) temps de relaxation prévus concordent avec les temps de relaxation expérimentaux et que les polarisations partielles prévues pour chaque domaine correspondent aux polarisations observées expérimentalement. On se rend aisément compte qu'il n'en est pas ainsi. Reportons nous aux figures III-37 et III-38. En utilisant, par exemple, les barrières de LAURITZEN, on est bien amené à prévoir, à une température donnée, quatre domaines, mais deux d'entre eux doivent avoir une amplitude négligeable, si bien que la courbe observée, par exemple pour $\epsilon''(\omega)$, présente deux maximums. En fait, si l'on opère à température variable et si l'on admet une décroissance de la polarisation statique à partir d'une certaine température, l'un des maximums a une valeur négligeable par rapport à l'autre (figure III-37). On devrait donc observer, en mesurant les pertes à quelques kHz, un seul phénomène de relaxation. On est bien loin des trois domaines de relaxation observés par Madame JAFFRAIN entre la température de l'azote liquide et la température ambiante. De même, on est bien loin des cinq pics de courant de dépolarisation que nous observons et qui permettent de calculer des polarisations qui ne sont pas très différentes. On est donc forcé d'admettre, d'une part, que la permittivité statique ne diminue pas avec la température et que, d'autre part, il est vraisemblablement nécessaire de considérer des groupements polaires dans des plans différents du plan $z_0 = 0$. Ceci est vraisemblable dans le cas du 12 bromotricosane ; car la longueur de la chaîne n'est pas un multiple du pas du réseau.

Dans un autre ordre d'idée, on rencontre des problèmes délicats qui n'existaient pas en opérant par spectroscopie hertzienne "classique". En effet, dans ce dernier cas il est impossible d'obtenir avec précision les différents domaines d'absorption ; aussi les suppose-t-on à temps de relaxation unique. On constate, par exemple, à partir des courants de dépolarisation (figure III-13) que cette hypothèse est parfois légitime (le domaine β est à temps de relaxation unique) mais parfois illégitime (le domaine α est très distribué). On voit mal comment les modèles développés précédemment pourraient rendre compte de tels faits. L'hypothèse que nous avons avancée, consistant à admettre qu'il s'agit d'une variation dans la position ou la cote du groupement polaire n'apparaît pas forcément concluante compte tenu des amplitudes des distributions des temps de relaxation.

B - 2. Cas des composés d'inclusion contenant un groupement cétone (16 hentriacontanone , 3 hexadécanone) :

Expérimentalement, on remarque, à propos du clathrate de 3 hexadécanone-urée, que parmi les domaines basse température celui qui a la plus grande amplitude correspond à celui observé par Madame JAFFRAIN en plus haute température ; compte tenu des amplitudes relatives des pics à 60, 110 et 128°K il est probable que les domaines liés aux pics à 110 et 128°K ont une amplitude trop faible pour pouvoir être observés en haute fréquence ; il est aussi possible que les différents phénomènes se soient séparés lorsque la température a diminué.

Il existe, de plus, un domaine haute température non observé par Madame JAFFRAIN. Cela se comprend aisément car il lui correspond une fréquence critique au plus égale à quelques dizaines de hertz, à la température ambiante.

En ce qui concerne le complexe 16 hentriacontanone-urée, les pics observés sont imbriqués et s'étalent donc sur un intervalle notable de température. Il semble que se soit la raison pour laquelle ce composé n'a pu être étudié en basse fréquence. Il semble assez peu probable, d'autre part, à cause de la valeur assez haute de la température où s'observent ces pics, qu'ils correspondent aux phénomènes observés par MEAKINS. Ici aussi, comme dans le cas du 12 bromotricosane il s'agit de mouvements très lents qui conduiraient à des "fréquences critiques" faibles en spectroscopie hertzienne.

Si nous nous reportons aux figures III-34 et III-40, représentant la variation des temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température pour le cas d'un groupement cétone, on constate que les temps de relaxation que nous avons calculés rendent mieux compte des phénomènes observés que ceux qu'on pourrait obtenir à partir des données de LAURITZEN ; cependant il existe des écarts avec l'expérience trop importants pour qu'on puisse conclure à la validité du modèle.

Quelques exemples numériques permettront de donner un ordre de grandeur de l'écart qui subsiste. Prenons le cas du 3-hexadécanone et considérons le cas des pics situés à 205°K et 81°K, qui correspondent respectivement aux temps de relaxation le plus long et le plus court ; les valeurs des barrières de potentiel qui leur sont associées suivant les notations du tableau III-4 sont $U_2 = 0,26$ eV et $U_3 = 0,036$ eV, si l'on ne tient pas compte d'une éventuelle contraction du réseau.

Pour rendre compte des résultats expérimentaux obtenus, il faudrait envisager un accroissement de hauteur des barrières important soit :

$$\Delta U_2 = 0,32 \text{ eV entre l'ambiante et } 205^\circ\text{K}$$

$$\Delta U_3 = 0,18 \text{ eV entre l'ambiante et } 81^\circ\text{K}$$

ce qui représente des variations respectives de 120% et 230% pour un intervalle de température de 100°C. On est bien loin des 36% envisagés précédemment. On peut alors se demander de combien le réseau devait se contracter pour qu'il existe de telles variations de barrières de potentiel.

Nous allons voir comment il est possible de faire le calcul pour le temps de relaxation le plus long, c'est à dire pour la barrière la plus grande (U_2). L'existence de celle-ci est essentiellement due à l'interaction entre l'atome 0 du groupement polaire et l'un des atomes de carbone du réseau de l'urée dans un plan $z_0 = 0$; on se rend compte qu'il en est bien ainsi en se reportant aux diagrammes d'énergie (a) et (d) de la figure III-26, obtenus en tenant compte ou non des atomes de carbone du réseau de l'urée ; la prise en considération de l'interaction 0-C (0 du groupement polaire, C du réseau de l'urée) fait passer U_2 de 0,04 eV à 0,26 eV, soit une augmentation de 0,22 eV. Il faut remarquer que lorsque le groupement polaire est dans la position qui correspond au sommet de la barrière, la distance 0-C est minimale. Pour cette distance, le potentiel d'interaction 0-C seul vaut, 0,247 eV. L'accroissement de barrière est donc sensiblement égal au potentiel 0-C, lorsque la distance 0-C est minimale ($\approx 90\%$). Si l'on assimile l'augmentation de barrière avec la température ($\Delta U_2 = 0,32$ eV) à l'augmentation du potentiel d'interaction 0-C relative à une diminution de la distance 0-C, on est conduit à considérer une contraction du réseau de 3,5% dans le plan $z_0 = 0$, pour un écart de température de 100°C . Cette estimation est possible étant donné le cas bien particulier envisagé : d'une part, l'interaction C-0 est largement prépondérante devant les autres interactions, d'autre part on a considéré des variations de distances dues à la température dans un plan z_0 (on a implicitement supposé que la section du canal reste hexagonale lorsque la température varie, ce qui est raisonnable). Par contre, dans le cas de barrières plus faibles, le calcul n'est guère possible, dans la mesure où il n'existe pas un couple d'atomes pour lequel l'interaction est prépondérante et où il est difficile de préciser si les variations de distance avec la température suivant $0z$ sont les mêmes que dans un plan perpendiculaire à $0z$. On voit donc qu'en prenant un potentiel d'interaction plus abrupt (dans sa partie répulsive) que celui choisi par LAURITZEN et en tenant compte d'une contraction raisonnable du réseau, on peut rendre compte des temps de relaxation extrêmement longs observés. Néanmoins, on comprend mal pourquoi on obtient des temps de relaxation systématiquement plus courts pour le 12 bromotricosane que pour le 3 hexadécane. Il faut enfin signaler que parmi les potentiels de LENNARD-JONES, BUCKINGHAM et mixtes, c'est le premier qui est le plus abrupt dans sa partie répulsive et que nous avons retenu (il permet de mieux rendre compte des résultats expérimentaux).

En ce qui concerne la permittivité statique, nos expériences montrent ici aussi que celle-ci ne semble pas diminuer avec la température. Quelle que soit la température de polarisation on observe sensiblement les mêmes amplitudes des pics. Ce point est donc en désaccord apparent avec le travail de LAURITZEN et, dans une certaine mesure, avec celui de Madame JAFFRAIN. On peut se demander cependant si dans ce dernier cas la diminution du maximum principal de pertes n'est pas due à la séparation des domaines d'absorption.

Enfin, contrairement à MEAKINS, nous n'observons pas une même valeur des temps de relaxation quelle que soit la longueur de la chaîne. Notre résultat n'est d'ailleurs pas en contradiction avec celui de MEAKINS mais en est plutôt le complément. Les températures que nous avons utilisées sont en effet très différentes ; on retrouve ici l'intérêt de l'emploi des basses températures et des basses fréquences. On montre donc, avec l'influence de la longueur de la chaîne, que l'hypothèse qui consiste à considérer que la chaîne a le même axe que le canal d'urée et que seul le groupement polaire importe n'est pas valable. Il faut donc faire intervenir d'autres facteurs : on peut penser au bout de chaîne, à la flexion de celle-ci, ... Il est malheureusement difficile de traduire

quantitativement certains de ces phénomènes, car les diagrammes de potentiels obtenus deviennent alors très complexes et il faut introduire un grand nombre de probabilités de saut ; les calculs sont alors rapidement inextricables.

B - 3. Cas d'un groupement polaire placé en bout de chaîne

En considérant le modèle développé plus haut à ce sujet nous avons examiné si celui-ci peut permettre d'interpréter les résultats expérimentaux.

Il est possible, en se donnant les cotes z_0 des deux plans des groupements polaires de deux molécules adjacentes, de calculer les temps de relaxation dans le cas d'un modèle à quatre temps de relaxation. Par un choix judicieux des cotes z_0 on peut prévoir des pics de courant de dépolarisation aux températures auxquelles ils sont effectivement observés expérimentalement. Les ordres de grandeur obtenus pour la différence Δz_0 des cotes sont convenables ; cependant comme dans le cas du 12 bromotricosane ce sont alors les polarisations correspondantes qui ne rendent pas compte des résultats expérimentaux - (les polarisations les plus grandes sont obtenues pour les pics haute température). D'autre part, dès que la barrière liée à l'interaction entre les deux atomes situés aux extrémités des groupements polaires croît, les pics observés doivent exister en plus haute température. Ces considérations nous conduisent à penser qu'un groupement polaire doit plutôt être au voisinage d'une extrémité de molécule ne comportant pas de groupement polaire ou encore en comportant un, à condition toutefois que la différence de cote Δz_0 entre ces deux groupements polaires soit assez élevée. On peut penser que les diagrammes de potentiel sont alors voisins de ceux de la figure III-32-a. Ils conduisent à prévoir des temps de relaxation qui peuvent correspondre sensiblement à ceux observés expérimentalement et, surtout, les polarisations correspondantes ont des ordre de grandeur convenable (polarisation importante en basse température).

B - 4. Cas de groupements polaires comportant des liaisons hydrogène

La discussion est ici beaucoup plus difficile. L'interprétation des résultats est notamment complexe lorsque le groupement polaire est en bout de chaîne car on sait qu'il y a association entre deux molécules adjacentes. Il ne semble pas qu'on puisse, dans ce cas, appliquer les modèles proposés précédemment. Par contre, on peut penser qu'il n'en est pas de même si le groupement polaire est en position intermédiaire. C'est le cas du 3 hexadécanol ; on retombe sur la discussion précédente.

B - 5. Comptabilité des résultats obtenus pour les différentes molécules incluses

Il existe une certaine difficulté lorsqu'on veut comparer les résultats obtenus avec deux inclusions de longueur de chaîne différente. On pourrait croire en effet que lorsque la chaîne est longue les mouvements de réorientation sont les plus lents ; or on constate que le 12 bromotricosane est la substance qui donne des pics de courant de dépolarisation en plus basse température.

Pour une même longueur de chaîne la position du groupement polaire semble être importante : les températures auxquelles apparaissent les pics dans le cas du 3 hexadécanone sont voisines de celles auxquelles apparaissent les pics du 3 hexadécanol.

Si la longueur de chaîne et la position du groupement polaire sont différentes (15 hentriacontanone - 3 hexadécanone ou bromohexadécane - 12 bromotricosane) les résultats peuvent difficilement être corrélés.

Si l'on change la nature d'un groupement polaire en bout de chaîne (brome, chlore, iode) les pics sont en plus haute température dans le cas de l'iode que dans celui du brome, ce qui apparaît comme justifié compte tenu de "l'encombrement" du brome. Pour les mêmes raisons, on devrait s'attendre à observer les pics relatifs à une inclusion contenant du chlore à une température inférieure à ceux correspondant à une inclusion contenant du **brome**. C'est le résultat contraire qui est observé.

Si la nature de ce même groupement polaire en bout de chaîne change, mais si, en outre, il existe des liaisons hydrogène (1 hexadécanol - acide palmitique), il existe de grandes différences quant aux températures où se situent les pics et quant à la nature de ceux-ci (à temps de relaxation unique ou distribué), contrairement au cas où le groupement polaire ne comporte pas de liaison hydrogène.

On voit que les divers résultats obtenus peuvent être difficilement corrélés à partir des seules considérations sur l'encombrement du groupement polaire ; les différences coïncident plutôt avec celles résultant de sa situation et de sa nature : existence d'une liaison simple ou double, position terminale ou latérale. S'il est possible à partir de ces considérations, de concevoir les différences observées expérimentalement, on ne peut néanmoins les expliquer complètement.

CONCLUSION DE LA IIIème PARTIE

Le rappel de la structure des composés d'inclusion de l'urée nous a permis de montrer que ceux-ci pouvaient a priori constituer un bon exemple pour l'étude de la réorientation non coopérative des dipôles. Nous avons montré toutefois, en utilisant les travaux récents de LAVES, NICOLAIDES et PENG (1965), que, compte tenu des flexions et torsions de la chaîne, la rotation du dipôle, lié à un groupement polaire latéral, autour d'un axe coïncidant avec celui du canal d'urée, n'est qu'une approximation plus ou moins grossière.

Pour l'étude expérimentale, nous avons pensé qu'il serait bon d'examiner d'abord le cas des inclusions déjà étudiées en haute température et haute fréquence; puis celui des composés de l'hexadécane, en raison de la longueur bien particulière de la chaîne par rapport au pas du réseau.

L'utilisation de la méthode des thermocourants de dépolarisation et des très basses températures a été fructueuse pour diverses raisons, parmi lesquelles la possibilité d'obtenir les différents phénomènes de relaxation isolément et avec une bonne précision ce qui a permis de constater notamment, que de nombreux pics n'étaient pas caractérisables par un seul temps de relaxation.

Des difficultés d'interprétation résultent de cette "richesse" expérimentale. Une analyse rapide montre que ces résultats ne peuvent être expliqués à l'aide du modèle proposé par LAURITZEN. L'origine de ce désaccord réside dans le fait suivant : en haute température, les temps de relaxation observés

sont voisins (qu'il s'agisse d'un composé contenant une inclusion dont le groupement polaire est de même nature mais dans une position différente, ou encore lorsque la longueur de la chaîne hydrocarbonée n'est pas la même); ceci peut s'expliquer par la grande mobilité des inclusions, et par le fait que celles-ci doivent franchir, pour se réorienter, des barrières de potentiel relativement faibles. On peut alors trouver trois ou quatre domaines élémentaires à temps de relaxation unique, dont les fréquences critiques sont très proches, et dont la composition permet d'obtenir l'absorption observée expérimentalement. En basse température le problème est différent, car on n'a plus à faire d'hypothèses, difficilement vérifiables, pour effectuer la décomposition. A ces températures, en effet, même si les énergies d'activation relatives aux divers phénomènes de relaxation sont voisines, ceux-ci peuvent être obtenus isolément car les temps de relaxation sont, à une température donnée, très différents.

Bien que nous ayons constaté que le modèle composé par LAURITZEN ne permettait pas d'expliquer nos résultats expérimentaux nous avons cependant considéré que l'idée de base (évaluation du potentiel d'interaction entre la molécule incluse et celles du canal d'urée) était particulièrement intéressante et devait être retenue. Nous avons alors formulé différentes hypothèses (concernant le potentiel d'interaction atome-atome, la position du groupement polaire, ...) et effectué des calculs permettant de prévoir les valeurs des quantités macroscopiques mesurables. Nous ne nous sommes d'ailleurs pas limités au cas d'un groupement polaire latéral et avons aussi examiné celui d'un groupement polaire terminal. Le modèle utilisé rend alors bien mieux compte des résultats expérimentaux que celui proposé par LAURITZEN. Il subsiste cependant certains points de désaccord, notamment lorsque l'étude porte sur un assez grand nombre d'inclusions :

les valeurs calculées des polarisations ne coïncident pas avec celles obtenues expérimentalement

la longueur de la chaîne semble jouer un rôle important

la contraction du réseau ne suffit pas toujours à permettre de prévoir des phénomènes de relaxation aussi lents que ceux que nous avons mis en évidence expérimentalement.

Il apparaîtrait souhaitable de perfectionner le modèle en tenant compte de la possibilité, pour une molécule incluse, de ne pas avoir son axe confondu avec celui du canal et d'être ainsi soumise à des flexion, torsions, ... Néanmoins les tentatives effectuées dans ce sens ont montré qu'il est alors nécessaire d'introduire un nombre beaucoup plus élevé de probabilité d'échange et que les calculs auxquels on est conduit deviennent très rapidement peu exploitables.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous nous sommes proposé de tester la validité de modèles de réorientation dipolaire à puits de potentiel sur deux exemples (monocristaux de NaCl dopés par des impuretés divalentes, clathrates d'urée) pour lesquels nous pouvions supposer que le dipôle considéré n'interagissait pas avec ses semblables et possédait un entourage ordonné, rigide et de grande symétrie.

L'utilisation des thermocourants de dépolarisation nous a permis de nous placer dans des conditions optimales pour mettre en évidence les différents phénomènes de relaxation ; en particulier, ceux-ci peuvent être obtenus sans avoir à introduire des hypothèses difficilement vérifiables, comme c'est le cas si l'on utilise d'autres méthodes de mesure.

Si pour les deux exemples choisis, l'obtention de l'expression des grandeurs mesurables (polarisation, temps de relaxation) a pu être menée de façon parallèle, il n'en a pas été de même en ce qui concerne l'analyse des résultats expérimentaux et leur interprétation. Cela tient au fait qu'il existe, d'une part, des problèmes spécifiques à chaque exemple mais aussi que les renseignements dont on dispose initialement sont d'ordres très différents.

Dans le cas des cristaux ioniques, on a affaire à un rotateur spatial et une première difficulté est liée à la détermination du nombre de sites possibles à considérer pour la lacune. On connaît en effet assez mal les forces d'interaction à courte distance si bien que le calcul de barrières de potentiel est inexact ou trop grossier pour être retenu. Il a donc fallu choisir un nombre de sites suffisant pour pouvoir décrire convenablement les phénomènes de relaxation, mais pas important au point de rendre tout calcul impossible. Le problème peut être résolu, comme nous l'avons vu, en considérant le système à basse température.

Nous avons montré, d'autre part, qu'il peut exister une disparition des dipôles, particulièrement importante dans le cas des cristaux fortement dopés ; celle-ci s'accompagne éventuellement de l'apparition d'un phénomène de relaxation supplémentaire. Il est vraisemblable que lorsque le cristal est fortement dopé, l'hypothèse selon laquelle il existe des dipôles de mêmes caractéristiques (absence d'interaction, environnements identiques) n'est plus vérifiée.

Connaissant alors les limites du modèle utilisé, il nous a été possible de proposer une interprétation des résultats obtenus. Si les renseignements acquis à partir de mesures effectuées par RPE sont une indication précieuse (position de la majorité des lacunes), l'utilisation du thermocourant de dépolarisation nous a permis d'expliquer la dynamique des sauts de la lacune autour de l'impureté dans NaCl dopé par des impuretés divalentes.

Il faut enfin remarquer que les explications que nous avons données ici, concernant les mécanismes de relaxation, ne sont valables que dans le cas de NaCl dopé ; il serait vain, en effet, de vouloir utiliser à tout prix un modèle général susceptible de s'appliquer à des cristaux tels que KCl, pour lesquels on sait, au moins dans le cas de Mn^{++} , que la majorité des lacunes est en position de second voisin. Il serait néanmoins intéressant d'envisager un travail sur KCl, qui a été ^{peu} étudié en basse température ; un tel travail pourrait être utilement complété par des calculs de barrières de potentiel en utilisant les récents

développements proposés par BOSWARVA et LIDIARD (1965).

En ce qui concerne les phénomènes de relaxation dans les clathrates d'urée, nous pouvons penser a priori avoir un bon exemple de réorientation non coopérative car :

- il est raisonnable de considérer que la rotation du groupement polaire s'effectue autour d'un axe

- on a l'avantage de pouvoir utiliser une loi d'interaction moléculaire et déterminer ainsi les barrières de potentiel et les sites d'équilibre possibles pour le rotateur

Nous pensons avoir montré que si, en haute température, ces deux points semblent déterminants, il n'en est plus de même en basse température.

En ce qui concerne la réorientation du groupement polaire autour d'un axe, notre travail montre qu'il faut, en fait, considérer la réorientation de la molécule dans son ensemble, notamment à cause des barrières très élevées observées expérimentalement. Il en résulte la difficulté de définir un axe de rotation confondu avec celui du canal et d'apprécier, par exemple, la contribution aux barrières s'opposant à la réorientation due aux extrémités des molécules même si ces extrémités ne comportent pas de groupements polaires.

En ce qui concerne le potentiel d'interaction, nous sommes arrivés à la conclusion que le choix de celui-ci est fondamental et particulièrement délicat.

Nous avons utilisé des composés polaires de l'hexadécane, espérant, avoir, dans ce cas, le groupement polaire dans un plan dont la cote z soit toujours la même. On peut se demander dans quelle mesure nous n'avons pas augmenté, de ce fait, les difficultés liées à la possibilité de flexion de la chaîne due à une légère déformation longitudinale de celle-ci. C'est très apparemment l'un des points les plus importants. C'est pourquoi, si l'on veut poursuivre cette étude il sera bon d'essayer d'obtenir, par d'autres méthodes d'étude, des renseignements complémentaires sur ces clathrates, en particulier sur la possibilité de diffusion ou de torsion de la molécule incluse, et des précisions sur la position du groupement polaire, ainsi que sur le terme préexponentiel des temps de relaxation (à partir de mesure en I.R. lointain) ; il pourra être intéressant d'étudier d'autre part ces mêmes molécules simultanément à l'état liquide, solide et comme inclusions dans des clathrates.

BIBLIOGRAPHIE

"CRISTAUX IONIQUES "

et Ière PARTIE

- ALLEN (C.A.) - IRELAND (D.T.) - FREDERICKS (W.J.) - J. Chem. Phys. 47, p.3068, 1967
- BANASEVITCH (B.G.) - LUR'E (B.G.) et MURIN (A) - Soviet Physics Solid State 2, p.72, 1960
- BASSANI (F) - FUMI (F.G.) - Nuovo Cimento, 11, p.274 (1954)
- BOSWARVA (I.M.) - LIDIARD (A.B.) - International Conférence on Electronic diffraction and the Nature of Defects in crystals Melbourne - 1965 - New York : Pergamon Press Inc. 1966 - Paper n°II P - 3
- BROWN (N) - HOODLESS (I.M.) - J. Phys. Chem. Solids 28 p.2297 - 1967
- BROT (C) - LASSIER (B) - Colloque Ampère XIV ; North Holland Publ.Co p.693 - 1967
- BUCCI (C) - FIESCHI (R) - GUIDI (G) - Phys. Rev. 148n°2 p.816 - 1966
- BUCCI (C) - Phys. Rev. 164 n°3 p.1200 - 1967
- BUCCI (C) - CAPELLETI (L) - FIESCHI (R) - GUIDI (G) - PIROLA (L) - Nuovo Cimento Suppl. 4, n°3 p.607 - 1966
- BUCCI (C) - FIESCHI (R) - Phys. Rev. 12 n°1 p.16 - 1964
- BUCCI (C) - Phys. Rev. 152 n°2 p.833 - 1966
- CADET (M) - GAUTIER (P) - Journ. Phys. (France) 28 n°5-6 p.445 - 1967
- CAPELETTI (R) - DE BENEDETTI (E) - Phys. Rev. 165 n°3 p.981 - 1968
- CAPPELETTI (R) - FIESCHI (R) - MARTEGANI (G) - PIROLA (L) - Journ. Phys. : Colloque C₄ - Suppl. n°8-9 p.C 4 130 1967
- COOK (J.S.) - DRYDEN (J.S.) - Proc. Phys.Soc. 80 p.479 - 1962
- CHEMLA (M) - Ann. de Phys. 13° Série 1 p.959 - 1956
- DREYFUS (R.W.) - LAIBOWITZ (R.B.) - Phys. Rev. 135 n°5 p.A 1413 - 1964
- DREYFUS (R.W.) - Phys. Rev. 121 n°6 p.1675 - 1961
- DREYFUS (R.W.) - NOWICK (A.S.) - Phys. Rev. 126 p.1367 - 1962
- DREYFUS (R.W.) - NOWICK (A.S.) - Journ. of Appl. Phys. Suppl. 33 p.473 - 1962
- DRYDEN (J.S.) - MEAKINS (R.J.) - Dis.Far.Soc. (G.B.) 23 p.39 - 1957
- FRUCHAUD (Y) - D.E.S. Orsay 1967
- FRANKLIN (A.D.) - SHORB (A.) - WACHTMANN (J.B.) Journ. of Research of the NBS 68 A n°5 p.425 - 1964
- HAVEN (Y) - Report of the conférence on Defects in Crystalline Solids The Physical Society p.261 - 1955

- HOFFMANN (J.D.) - Journ. of Chem. Phys. 20 n°4 p.541 - 1952
- HOFFMANN (J.D.) - AXILROD (B.M.) - Journ. of Research of the NBS
58 n°2 p.61 - 1957
- HOFFMANN (J.D.) - Molecular process - Acad.Press.p.47 - 1966
- Journ. of Research of the NBS 54 n°6 p. 357 - 1955
- HOFFMANN (J.D.) - PFEIFER (H.G.) - Journ. of Chem. Phys. 22 n°1 p.132
1954
- JAIN (S.C.) - LAL (K) - Proc. Phys. Soc. (G.B.) 92 p.990 - 1967
- LAJ (C.) - Thèse Orsay 1969
- LIDIARD (A.B.) - Report of the Conference on Defects in Crystalline Solids
the Physical Society p.283 - 1955
- LIDIARD (A.B.) - Handbuch der Physik Berlin 20 - 1957
- LUR'E (B.G.) - MURIN (A.N.) - BRIGEVICH (R.F.) - Soviet Physic Solid
State n°7 p.1432 - 1963
- MURIN (A.N.) - BANASEVICH (S.M.) - GRUSHKO (Yv.S.) - Soviet Phys. Solid
State 3 n°8 p.1762 - 1962
- REITZ (J.R.) - GAMEL (J.L.) - Jour. of the Chem. Phys. 19 p.894 - 1951
- SIXOU (P.) - DANSAS (P.) - GILLOT (D.) - Journ. Chimie Phys. 64 p.834
1967
- TOSI (M.P.) - AIROLDI (G.) - Nuovo Cimento 8, p.584 - 1958
- WACHTMANN (J.B.) - Thèse University of Maryland Physics Solid State 1961
- WATKINS (G.D.) - Physical Rev. 113 n°1 p.79 - 1959
- 113 n°1 p.91 - 1959

BIBLIOGRAPHIE

"CLATHRATES"

- DARMON (I) - Thèse Orsay 1969
- DAVIDSON (D.W) - DAVIES (M.M.) - WILLIAMS (K.) - J. Chem. Phys. 1964
40, p.3449
- DRYDEN (J.S.) - Trans. Far. Soc. 49, p.1333 - 1954
- FETTERLY (L.C.) - Resins Analysys chap. XV - Wiley 1959
- GILSON - MAC DOWELL - Mol. Phys. 4 p.125 - 1961
- HERMANN (C) - LENNE (M.U.) - Naturwiss 39 p.234 - 1952
- HIRCHFELDER (J.O.) - CURTISS (C.F.) - BIRO (R.B.) - Molecular theory
of gases and liquids - Wiley New York 1954
- JAFFRAIN (M.) - SIEMONS (L.J.) - C.R.Ac des Sci. 267 p.1011 - 1968
- JAFFRAIN (M) - SIEMONS (K.L.) - C.R.Ac des Sci. 268 p.1333 - 1968

- KOBE (K.) - DOMASK (W.G.) - Petrol Refiner 31, 106 p.125 - 1952
- KOBE (K.) - DOMASK (W.G.) - Petrol Refiner 34 p.128 - 1955
- KUTZELNIGG (W.) - MECKE (R.) - Z. Electro Chem. 65 p. 109 - 1961
- LAURITZEN (J.I.) - J. Chem. Phys. 28, p.118 - 1958
- LAVES (F) - NICOLAIDES (N) - PENG (K.C.) - Zeil für Kristall 121 p.258 -
1965
- LENNARD - JONES (J.E.) - Interatomic Forces ; Indian Association for
cultivation of sciences Calcutta - 1939
- LENNE (H.U.) - Acta Cryst 7, 1 - 1954
- MAC ADIE - Canad J. Chem. 41, 2144 - 1963
- MAC ADIE - Canad J. Chem. 40, 2195 - 1962
- MANDELCORN (L.) - Non Stochiometric compounds (Acad. Press - 1964)
- MEAKINS (R.J.) - Trans. Far. Soc. 51, 953 - 1955
- PARSONAGE (N.) - PEMBERTON (R.) - Trans. Far. Soc. 63, 311 - 1968
- PARSONAGE (N.G.) - PEMBERTON (R.C.) - Trans. Far. Soc. 1967, 63 311
- PAULING - The Nature of Chemical bond - Cornell Univ. Press 1960
- PEMBERTON (R.C.) - PARSONAGE (N.G.) - Trans. Far. Soc. 62, 553 - 1966
- REDLICH (O.) - GABLE (C.) - DUNLOP (A.K.) - MILLAR (R.W.) -
J. Amer. Chem. Soc. 72 4153 et 61 - 1950
- RENAUD (M.) - Thermodynamique et prévision des structures cristallines
(2° sujet de thèse Orsay 1968)
- SCHLENK (W.Jr) - Am. 565, 204 - 1949
- SCHLENK (W.Jr.) - Am. 573, 142, 1951
- SCHLENK (W.Jr.) - Fortschr Chem Forch 2, 92 - 1951
- SCOTT (R.A.) - SCHERAGA (H.A.) - J. Chem. Phys. 42, 2209 - 1965
- SCOTT (R.A.) - SCHERAGA (H.A.) - J. Chem. Phys. 45, 2091 - 1966
- SKLAR (N.) - SENKO (E.) - POST (B.) - Acta Cryst. 1968
- SLATER (J.C.) - KIRKWOOD (J.G.) - Phys. Rev. 1931, 37, 682
- SMITH (A.C.) - J. Chem. Soc. 2416 - 1951
- SMITH (A.C.) - Acta Cryst 5, 224 - 1952
- SWERN (D.) - Inclusion compounds, dans Encyclopedia of Chemistry and
Technologie - Wiley 1957
- TRUTER dans Wool Wax : Chemistry and Technology 1956 vol. 1 p.195
- WILSON (G.J.) - DAVIDSON (D.W.) - Canad J. Chem. 41, 264 et 1424 - 1963

